

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

GUSTAVO SILVEIRA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES  
ELETROQUÍMICAS DO ÓXIDO MISTO SÍLICA/ÓXIDO DE CÉRIO

Alfenas/MG

2010

GUSTAVO SILVEIRA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES  
ELETROQUÍMICAS DO ÓXIDO MISTO SÍLICA/ÓXIDO DE CÉRIO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Físico-Química. Orientadora: Dr<sup>a</sup>. Alzira Maria Serpa Lucho. Co-orientador: Dr. Fábio Luiz Pissetti.

Alfenas/MG

2010

GUSTAVO SILVEIRA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES  
ELETROQUÍMICAS DO ÓXIDO MISTO SÍLICA/ÓXIDO DE CÉRIO

A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Físico-Química.

Orientadora: Dr<sup>a</sup>. Alzira Maria Serpa Lucho.

Co-orientador: Dr. Fábio Luiz Pissetti.

Aprovada em 27 de agosto de 2010.

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Alzira Maria Serpa Lucho  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Assinatura

Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem  
Instituição: Universidade Estadual de Campinas

Assinatura

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Márcia Regina Cordeiro  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Assinatura

Alfenas/MG

2010

*Dedico essa Dissertação a meus pais, Mauro e Cirene, pelo incentivo e ensinamentos durante toda minha vida. Aos meus irmãos Tiago e Gabriel, pela grande amizade e carinho e à minha noiva Marília, o amor da minha vida.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus;

À minha orientadora, professora Dr<sup>a</sup>. Alzira Maria Serpa Lucho, pela oportunidade de realização desse trabalho, orientação e amizade;

Ao meu co-orientador, professor Dr. Fábio Luiz Pissetti, pelas correções, ensinamentos e paciência no decorrer de todo o trabalho;

Ao Instituto de Química da Unicamp, em especial ao professor Dr. Yoshitaka Gushikem e Dr<sup>a</sup>. Camila Marchetti Maroneze, que gentilmente providenciaram a realização de várias análises;

Aos professores da banca do exame de qualificação, Dr. Gaël Yves Poirier e Dr. José Maurício Schneedorf Ferreira da Silva, pelas valiosas sugestões;

Aos meus primeiros professores de Físico-Química, Msc. José Sebastião Martins e Msc. João Batista Magalhães, pelos ensinamentos transmitidos;

Ao professor Dr. Fabrício Goecking Avelar, pela amizade e pelas palavras de apoio na primeira semana da minha graduação;

Ao professor Dr. César Ricardo Teixeira Tarley, pela orientação na IC, TCC e estágio curricular, o que fez despertar meu interesse pela pós-graduação;

Ao professor Dr. Eduardo Tonon de Almeida, pelas divertidas histórias e constante presença no laboratório;

Aos professores Dr<sup>a</sup>. Daniela Bataglia Hirata, Dr. Ernandes Benedito Pereira, Dr. Gustavo Dias Maia, Dr. Masaharu Ikegaki e Dr. Paulo Teixeira Lacava, pelo ótimo ambiente de trabalho;

Aos amigos do grupo de eletroquímica, Dr. Paulo César Mendes Villis, pelos momentos de descontração, e à Andréia, pela ajuda nas primeiras medidas eletroquímicas e amizade desde o início da graduação;

Aos colegas do programa de pós-graduação em Química da Unifal – MG, Adriano, Ayla, Carlos, Cláudia, Giovana, Roberta, Altamir, Elba, Lucimara, Miguel, Poliany, Polyana e Rodrigo, pelo companheirismo;

Aos técnicos Bernadete, Maria, Rose, Dênis, Gabriel, Marco Aurélio, Cida, Glória, Maria Helena, Neide e Valdirene, pela colaboração nas atividades desenvolvidas;

A todos os professores da Unifal-MG que diariamente se dedicam para o fortalecimento dos cursos de graduação e pós-graduação em Química da instituição;

A todos os meus familiares, que pacientemente compreenderam os motivos da minha ausência em tantos finais de semana;

À CAPES pela bolsa de estudos e à Fapemig pelo financiamento do trabalho.

*Ad majorem Dei gloriam.*

(Santo Inácio de Loyola)

## RESUMO

Esse trabalho apresenta a síntese e caracterização do óxido misto sílica/óxido de cério obtido através do processo sol-gel, sua aplicação na eletro-oxidação de nitrito e no estudo das propriedades eletroquímicas do azul de metileno imobilizado na superfície desse material. O procedimento de preparação proposto permitiu a obtenção de um sólido amorfo, poroso e com área superficial específica igual a  $459 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , contendo 5% de cério (em mol, nominal). Para a caracterização do material obtido foram utilizadas as técnicas de espectroscopia na região de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva, área superficial específica, difração de raios-X, ressonância magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$ , espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, espectroscopia de impedância eletroquímica e voltametria cíclica. Os resultados obtidos indicaram que o cério encontra-se disperso por toda a matriz de sílica, devido a formação de ligações químicas Si – O – Ce, e a presença de cério nos estados de oxidação +3 e +4. Estudos de voltametria cíclica usando eletrodos de pasta de carbono contendo o óxido misto mostraram que ocorre o favorecimento da reação de oxidação de íons nitrito em um potencial de 0,76 V vs ECS. O efeito catalítico do eletrodo preparado pode ser atribuído ao par  $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$ , o que sugere o potencial uso desse material como sensor para esse analito. Por meio de uma reação de troca iônica, o corante azul de metileno foi imobilizado na superfície do material SiCe e também utilizado no preparo de eletrodos de pasta de carbono. As propriedades eletroquímicas do eletrodo contendo azul de metileno – separação de potenciais de pico anódico/catódico e razão de correntes – foram avaliadas por voltametria cíclica e otimizadas empregando-se um planejamento fatorial completo  $2^3$ .

Palavras-chave: Processo sol-gel. Óxidos mistos. Óxido de cério. Eletroquímica.

## ABSTRACT

This dissertation presents the synthesis and characterization of silica-cerium oxide mixed oxide obtained by the sol-gel process, its application in the electrooxidation of nitrite and the optimization of the electrochemical properties of methylene blue immobilized on the material surface. The proposed procedure allowed to obtain an amorphous solid, porous and with specific surface area equal to  $459 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , containing 5% cerium (in mol, nominal). To characterize the obtained material was used infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy, specific surface area, x-ray diffraction,  $^{29}\text{Si}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry. These results indicated that cerium is dispersed throughout the silica matrix due the formation of chemical Si - O - Ce bonds and the presence of cerium in the oxidation states +3 and +4. Cyclic voltammetric studies using carbon paste electrodes containing the mixed oxide favoured the oxidation reaction of sodium nitrite in 0.76 V vs SCE. The catalytic effect can be attributed to the  $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$  couple, which suggests the potential use of this material as a sensor for that analyte. Through an ion exchange reaction, methylene blue was immobilized on the surface of the material SiCe and also used in the preparation of a carbon paste electrodes. The electrochemical properties of the electrode containing methylene blue - potential separation of anodic/cathodic peak and a current ratio - were evaluated by cyclic voltammetry and optimized employing a full factorial design  $2^3$ .

Key words: Sol-gel process. Mixed oxides. Cerium oxide. Electrochemistry.



## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de híbridos à base de sílica, síntese em meio ácido (a); síntese em meio básico (b). Fonte: BENVENUTTI <i>et al</i> (2009, p. 1927). <sup>17</sup> .....                                 | 19 |
| Figura 2. Estrutura química do azul de metileno. ....   | 20 |
| Figura 3. Ilustração idealizada da estrutura do material obtido. ....   | 30 |
| Figura 4. Espectro de infravermelho para: A) SiCe e B) SiO <sub>2</sub> . ....  | 31 |
| Figura 5. Espectro de infravermelho para o material SiCe (A) e SiO <sub>2</sub> (B), evidenciando o deslocamento da banda situada em 948 cm <sup>-1</sup> do material SiCe. ....  | 32 |
| Figura 6. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o material SiCe. Aumento = 1000 x. ....  | 34 |
| Figura 7. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o material SiCe. Aumento = 30 000 x. ....  | 34 |
| Figura 8. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o material SiCe. Aumento = 1500 x. ....  | 35 |
| Figura 9. Imagens obtidas por MEV e EDS para o mapeamento dos átomos constituintes; a) micrografia correspondente à Figura 8; b) mapeamento dos átomos de oxigênio; c) mapeamento dos átomos de silício e d) mapeamento dos átomos de cério. .... | 36 |
| Figura 10. Difratograma de raios-X do material SiCe. ....   | 37 |
| Figura 11. Espectro de RMN de <sup>29</sup> Si para SiCe. ....  | 38 |
| Figura 12. Ampliação do espectro apresentado na Figura 11. ....   | 39 |
| Figura 13. Espécies de silício identificadas pelo espectro de RMN <sup>29</sup> Si. Q indica a presença de grupos siloxanos (Si-O-Si) e os números sobrescritos indicam o número de átomos de oxigênio formando grupos siloxanos. ....            | 39 |
| Figura 14. Espectro de XPS do orbital 3d do cério medido para o CeO <sub>2</sub> (a) e acetilacetato de cério (III) (b). Fonte: PARK e LEDFORD (1996, p. 1796) <sup>76</sup> . ....   | 41 |
| Figura 15. Espectro de XPS do orbital 3d do cério medido para o CePO <sub>4</sub> . Fonte: BÉCHE <i>et al</i> (2008, p. 265) <sup>75</sup> . ....   | 41 |
| Figura 16. Espectro de XPS do material SiCe apresentando a energia de ligação do nível 2p do silício. ■ resultados experimentais. — ajuste. ....  | 42 |
| Figura 17. Espectro de XPS do material SiCe apresentando a energia de ligação do nível 1s do oxigênio. ■ resultados experimentais. — ajuste. ....   | 43 |
| Figura 18. Espectro de XPS do material SiCe apresentando a energia de ligação do nível 3d do cério. Os picos u e v foram atribuídos como discutido no texto. ■ resultados experimentais. — ajuste. ....   | 44 |
| Figura 19. Fração de CeO <sub>2</sub> reduzido como função do tempo de irradiação para as amostras de CeO <sub>2</sub> amorfo (o) e CeO <sub>2</sub> cristalino (●). Fonte: PARK e LEDFORD (1996, p. 1798) <sup>76</sup> . ....                   | 45 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 20. Figura representando o sinal de excitação utilizado na voltametria cíclica e o respectivo voltamograma cíclico para um sistema reversível. Figura adaptada da referência 28. ....  | 47 |
| Figura 21. A) Ilustração representando o deslocamento de fase entre o potencial aplicado e a corrente medida. B) Diagrama de fasores do módulo de Z, mostrando suas componentes real (resistiva) e imaginária (capacitiva). Adaptado da referência 83. ....   | 48 |
| Figura 22. Circuito equivalente de Randles e gráfico de impedância no plano complexo de um sistema eletroquímico simples. Fonte: LISDAT e SCHÄFER (2008, p. 1557) <sup>83</sup> . ....  | 50 |
| Figura 23. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de carbono contendo o material SiCe, no intervalo de potenciais -0,6V a 1,2 V e 50 mV.s <sup>-1</sup> . (A) Eletrólito HCl 0,5 mol.L <sup>-1</sup> . (B) Eletrólito H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol.L <sup>-1</sup> . ....  | 52 |
| Figura 24. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de carbono contendo o material SiCe, no intervalo de potenciais -0,6V a 1,2 V e 50 mV.s <sup>-1</sup> . (A) Eletrólito KCl 0,5 mol.L <sup>-1</sup> . (B) Eletrólito KOH 0,5 mol.L <sup>-1</sup> . ....   | 54 |
| Figura 25. Avaliação dos processos redox em diferentes intervalos de potencial para o eletrodo de pasta de carbono contendo o material SiCe: A) -0,6 V a 0,9 V e B) -0,6 V a 1,2 V. As regiões nos voltamogramas identificadas pelos números encontram-se identificados no texto. Eletrólito KCl 0,5 mol.L <sup>-1</sup> , velocidade de varredura igual a 50 mV.s <sup>-1</sup> . .... | 55 |
| Figura 26. Voltamogramas cíclicos obtidos por dois grupos de pesquisa <sup>62,63</sup> , nos quais pode-se observar o processo de oxidação e redução dos compostos de cério. A) íons Ce <sup>+3</sup> presentes em diferentes concentrações de HNO <sub>3</sub> . B) CeO <sub>2</sub> empregado em um eletrodo de pasta de carbono. ....  | 57 |
| Figura 27. Voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de carbono contendo o material SiCe, no intervalo de potencial -0,6V a 1,5 V, velocidade de varredura igual a 50 mV.s <sup>-1</sup> , eletrólito H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol.L <sup>-1</sup> . ....   | 59 |
| Figura 28. Voltamogramas cíclicos do eletrodo SiCe em meio contendo KCl 0,5 mol.L <sup>-1</sup> e 5,0 x 10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup> de K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ], em diferentes velocidades de varredura: 5, 10, 25, 50, 75, 100, 200, 300, 400 e 500 mV.s <sup>-1</sup> . ....  | 60 |
| Figura 29. Gráfico dos valores de corrente de pico de oxidação e redução <i>versus</i> raiz quadrada da velocidade de varredura. 1) e 2), correntes anódicas (5 – 500 mV s <sup>-1</sup> ); 3) e 4), correntes catódicas (5 – 500 mV s <sup>-1</sup> ). ....  | 61 |
| Figura 30. Diagrama de Nyquist (A) e Diagrama de Bode (B) do eletrodo de pasta de carbono contendo o material SiCe em KCl 0,5 mol.L <sup>-1</sup> . Potencial de circuito aberto igual a 0,198 V vs ECS. ....   | 64 |
| Figura 31. Diagrama de Bode com os dados experimentais (° e +) simulados (—) para o eletrodo SiCe em KCl 0,5 mol.L <sup>-1</sup> . Potencial de circuito aberto igual a 0,198 V vs ECS. O circuito equivalente encontra-se inserido. ....   | 65 |
| Figura 32. (A) Diagrama de Nyquist para o eletrodo SiCe em KCl 0,5 mol.L <sup>-1</sup> e 5x10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup> de [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> , no intervalo de freqüência entre 100 kHz e 5 mHz. (B) Região de altas freqüências (100 kHz a 32 Hz) e simulação do semicírculo. Potencial aplicado: 0,245 V vs ECS. ....                                      | 66 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 33. Voltamogramas cíclicos obtidos por Arguello <i>et al</i> empregando um eletrodo de pasta de carbono contendo ftalocianina de cobalto para oxidação de nitrito. Fonte: ARGUELLO <i>et al.</i> (2008, p. 51).....  | 69 |
| Figura 34. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de carbono contendo o material SiCe em KCl 0,5 mol.L <sup>-1</sup> na presença de NaNO <sub>2</sub> . Velocidade de varredura igual a 50 mV.s <sup>-1</sup> . Concentrações entre zero (branco) e 2,3 x 10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup> de nitrito. 70  | 70 |
| Figura 35. Gráfico da corrente de pico anódico dos voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de carbono contendo o material SiCe em KCl 0,5 mol.L <sup>-1</sup> para uma faixa de concentração entre 1,2 x 10 <sup>-4</sup> e 1,1 x 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> de íons nitrito. Velocidade de varredura igual a 50 mV.s <sup>-1</sup> . ..... | 72 |
| Figura 36. Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono contendo materiais SiCe (a) e SiCeAM (b), obtidos em solução de KCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> , pH 7,0, intervalo de potencial entre -0,4 V a 0,2 V vs ECS e velocidade de varredura de 20 mV s <sup>-1</sup> .....   | 74 |
| Figura 37. Reações de oxidação e redução do azul de metileno em diferentes valores de pH. ....  | 75 |
| Figura 38 Correntes de pico para o material SiCeAM como função do número de ciclos redox. (▲) corrente de pico catódica e (■) corrente de pico anódica. ....  | 76 |
| Figura 39. Ilustração esquemática da variação da quantidade de espécies oxidadas e reduzidas durante os ciclos anódicos (CA) e ciclos catódicos (CC) no material SiCeAM. O retângulo cinza contendo os círculos representa a superfície do eletrodo de pasta de carbono.....  | 77 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1. Reagentes utilizados. ....   | 24 |
| Tabela 2. Dados do espectro de infravermelho do material SiCe e comparação com as bandas da sílica gel. ....   | 33 |
| Tabela 3. Resumo dos valores de energia de ligação do nível 3d do cério obtidos por XPS para o material SiCe e valores de energia de ligação extraídos da literatura. .. | 43 |
| Tabela 4. Parâmetros das retas ajustadas. ....   | 62 |
| Tabela 5. Valores dos componentes elétricos do circuito equivalente. ....  | 66 |
| Tabela 6. Resultados da corrente de pico anódica obtidos por voltametria cíclica para oxidação de nitrito em 0,76 V vs ECS, realizados em dias diferentes. ....          | 71 |
| Tabela 7. Fatores e níveis estudados no planejamento fatorial $2^3$ . ....   | 77 |
| Tabela 8. Matriz de planejamento e resultados obtidos para o planejamento fatorial completo $2^3$ . ....   | 78 |
| Tabela 9. Cálculo dos efeitos principais e de interação referente à resposta em relação à variação de potencial de pico anódico e catódico. ....                         | 79 |
| Tabela 10. Cálculo dos efeitos principais e de interação referente à resposta em relação à razão de correntes. ....  | 79 |
| Tabela 11. Matriz de coeficientes de contraste para um planejamento fatorial completo $2^3$ . ....   | 80 |

## LISTA DE ABREVIATURAS

|              |   |
|--------------|---|
| AM           | azul de metileno                                    |
| CE           | circuito equivalente                                |
| $C_d$        | capacitância da dupla camada elétrica               |
| $\Delta E_p$ | separação do potencial de pico                      |
| ECS          | eletrodo de calomelano saturado                     |
| EDS          | espectroscopia de energia dispersiva                |
| EP           | efeito principal                                    |
| $E_{pa}$     | potencial de pico anódico                           |
| $E_{pc}$     | potencial de pico catódico                          |
| eV           | elétron-volt  |
| $f$          | freqüência  |
| $\phi$       | deslocamento de fase entre o potencial e a corrente |
| $\omega$     | freqüência angular                                  |
| $I_{pa}$     | corrente de pico anódica                            |
| $I_{pc}$     | corrente de pico catódica                           |
| MEV          | microscopia eletrônica de varredura                 |
| $R_p$        | resistência de polarização                          |
| $R_\Omega$   | resistência da solução                              |
| $R_{tc}$     | resistência de transferência de carga               |
| RMN          | ressonância magnética nuclear                       |
| SiCe         | óxido misto sílica/óxido de cério                   |
| SiCeAM       | óxido misto sílica/óxido de cério/azul de metileno  |
| s            | erro dos efeitos                                    |
| $S_{BET}$    | área superficial específica                         |
| $\Gamma$     | concentração de espécies eletroativas               |
| TEOS         | tetraetilortossilicato                              |
| VC           | voltametria cíclica                                 |
| V            | variância dos efeitos                               |
| XPS          | espectroscopia fotoeletrônica de raios-X            |
| $Z_w$        | impedância de Warburg                               |
| Z            | impedância do sistema                               |
| $Z'$         | componente real da impedância                       |
| $Z''$        | componente imaginária da impedância                 |

## SUMÁRIO

|          |   |    |
|----------|---|----|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO</b> .....   | 15 |
| 1.1      | PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE CÉRIO .....  | 15 |
| 1.2      | O PROCESSO SOL-GEL .....  | 16 |
| 1.4      | MODIFICAÇÃO DE ELETRODOS COM CORANTES ELETROATIVOS ..                                       | 20 |
| 1.5      | PLANEJAMENTO FATORIAL E OTIMIZAÇÃO .....  | 21 |
| <b>2</b> | <b>OBJETIVOS</b> .....  | 23 |
| 2.1      | OBJETIVO GERAL .....  | 23 |
| 2.2      | OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....   | 23 |
| <b>3</b> | <b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....   | 24 |
| 3.1      | REAGENTES UTILIZADOS .....  | 24 |
| 3.2      | PREPARAÇÃO DO ÓXIDO MISTO .....   | 24 |
| 3.3      | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E<br>ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA .....         | 25 |
| 3.4      | ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA .....   | 26 |
| 3.5      | DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....   | 26 |
| 3.6      | ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO .....   | 26 |
| 3.7      | RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE <sup>29</sup> Si .....                                     | 26 |
| 3.8      | ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS-X .....  | 27 |
| 3.9      | MEDIDAS ELETROQUÍMICAS .....  | 27 |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....   | 29 |
| 4.1      | SÍNTESE .....   | 29 |
| 4.2      | CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL .....  | 31 |
| 4.2.1    | <b>Espectroscopia de infravermelho</b> .....  | 31 |
| 4.2.2    | <b>Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia<br/>dispersiva</b> ..... | 33 |
| 4.2.3    | <b>Difração de raios-X</b> .....  | 37 |
| 4.2.4    | <b>Área superficial específica</b> .....  | 38 |
| 4.2.5    | <b>Ressonância magnética nuclear de <sup>29</sup>Si</b> .....                               | 38 |
| 4.2.6    | <b>Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X</b> .....                                       | 40 |
| 4.3      | ESTUDOS ELETROQUÍMICOS .....  | 46 |
| 4.3.1    | <b>Técnicas eletroquímicas empregadas</b> .....   | 46 |
| 4.3.1.1  | Voltametria cíclica .....   | 46 |

|              |  |           |
|--------------|--|-----------|
| 4.3.1.2      | Espectroscopia de impedância eletroquímica.....  | 47        |
| <b>4.3.2</b> | <b>Caracterização eletroquímica dos materiais .....</b>                                      | <b>51</b> |
| <b>4.3.3</b> | <b>Espectroscopia de Impedância eletroquímica .....</b>                                      | <b>63</b> |
| <b>5</b>     | <b>APLICAÇÕES DO MATERIAL SiCe.....</b>  | <b>68</b> |
| 5.1          | ESTUDO DA ELETRO-OXIDAÇÃO DE NITRITO EMPREGANDO<br>VOLTAMETRIA CÍCLICA .....                 | 68        |
| 5.2          | COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO AZUL DE METILENO<br>IMOBILIZADO SOBRE O ÓXIDO MISTO SiCe..... | 73        |
| <b>5.2.1</b> | <b>Estudos preliminares do material SiCeAM.....</b>  | <b>73</b> |
| <b>5.2.2</b> | <b>Resultados do planejamento fatorial .....</b>   | <b>77</b> |
| <b>5.2.3</b> | <b>Cálculo dos efeitos .....</b>   | <b>78</b> |
| <b>5.2.4</b> | <b>Estimativa do erro.....</b>   | <b>80</b> |
| <b>5.2.5</b> | <b>Interpretação dos resultados.....</b>   | <b>81</b> |
| <b>5.2.6</b> | <b>Análise das respostas em relação ao <math>\Delta E_p</math> .....</b>                     | <b>82</b> |
| <b>5.2.7</b> | <b>Análise das respostas em relação à razão de correntes.....</b>                            | <b>83</b> |
| <b>6</b>     | <b>CONCLUSÃO.....</b>  | <b>84</b> |
|              | <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>  | <b>86</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE CÉRIO

O cério é o mais abundante elemento dentre os lantanídeos, com uma abundância na crosta terrestre da ordem de 60 ppm, o que o torna o 26º elemento em frequência de ocorrência. Os elementos lantanídeos se caracterizam pelo preenchimento gradual do nível energético 4f. Com o aumento do número de prótons, os orbitais 4f se contraem rapidamente e tornam-se mais estáveis que os orbitais 5d, de modo que a configuração eletrônica do cério pode ser representada como  $[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$ .<sup>1-4</sup>

O somatório das três primeiras energias de ionização do cério é igual a 3,5  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , favorecendo as interações iônicas<sup>1,2,4</sup>. Essa é uma tendência dentro da série dos lantanídeos, fazendo com que a química do estado (+III) seja a mais importante desses elementos. A grande semelhança existente entre os lantanídeos é então, uma consequência da prevalência desse estado de oxidação.

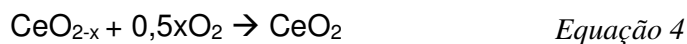
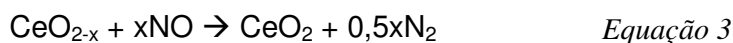
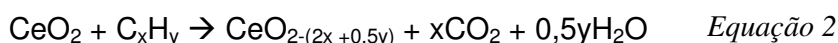
O cério trivalente tem propriedades semelhantes a outros íons lantanídeos com mesmo estado de oxidação<sup>1-4</sup>. O cério é o único lantanídeo no estado tetravalente estável em solução aquosa<sup>1,2</sup>, sendo utilizado em uma série de reações de síntese orgânica<sup>1</sup> e de métodos analíticos<sup>5</sup>. Entre os compostos de  $\text{Ce}^{4+}$ , o dióxido de cério ( $\text{CeO}_2$ , também chamado de céria) é mais estável que o sesquióxido,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , em virtude de sua estrutura cúbica tipo fluorita<sup>1,4</sup>. O  $\text{CeO}_2$  é branco quando puro, mas mesmo pequenas quantidades de impurezas tendem a torná-lo levemente amarelo<sup>1</sup>. A estrutura desse óxido é conhecida por tolerar uma considerável redução sem mudança de fase, especialmente em altas temperaturas<sup>1,6</sup>. Entre as principais aplicações dos compostos de cério, pode-se citar o seu emprego em processos metalúrgicos, em células a combustível, em catalisadores automotivos, em processos de remoção de  $\text{SO}_x$  em unidades de refino de petróleo e em reações de fotocatalise<sup>1,4,7</sup>. Os óxidos  $\text{CeO}_2$  e  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  são utilizados como agentes passivantes a fim de se evitar os processos de corrosão em diferentes ligas metálicas<sup>4</sup>.

Em relação às células a combustível, os estudos indicam que o emprego de cerâmicas contendo cobre e óxido de cério em eletrólitos de células a combustível



de óxido sólido apresentam desempenho superior ao das atuais cerâmicas a base de zircônia. Isto se deve a sua alta condutividade iônica, boa compatibilidade com outros materiais constituintes das células e capacidade de operar em uma faixa de temperatura menor<sup>4,8</sup>. Essas células a combustível devem operar a alta temperatura para permitir que os íons óxido se difundam através do eletrólito, o que é possível devido a presença de vacâncias de oxigênio na estrutura cristalina do mesmo<sup>8</sup>.

Segundo Trovarelli *et al*<sup>9</sup>, a aplicação comercial mais importante do óxido de cério em catálise é o tratamento dos gases de exaustão de motores a combustão interna, através da oxidação de hidrocarbonetos a CO e CO<sub>2</sub> e redução dos óxidos de nitrogênio a N<sub>2</sub>. Esses catalisadores automotivos são constituídos de metais nobres, que atuam como sítios ativos para as reações de redução, e óxidos metálicos dispersos em alumina. A literatura descreve que o óxido de cério atua como armazenador de oxigênio e como estabilizador térmico/estrutural, fornecendo oxigênio de sua própria rede cristalina quando a mistura gasosa dos gases de escape está com falta de oxigênio, e sofrendo reoxidação quando há excesso de oxigênio, de acordo com as Equações 1 a 4<sup>4,9</sup>:



Além dessas funções, a adição de CeO<sub>2</sub> evita que os catalisadores percam a eficiência em altas temperaturas, pois esse óxido inibe as transições de fase da alumina<sup>4,7,9</sup>.

## 1.2 O PROCESSO SOL-GEL

O processo sol-gel é um método utilizado no preparo de materiais sendo considerado bastante versátil, pois as condições de síntese como temperatura, tipo

do solvente, pH, catalisador e concentração dos precursores podem ser controladas a fim de se obter um material com as propriedades químicas e físicas desejadas. Adicionalmente, os materiais sol-gel são compatíveis com muitos reagentes orgânicos e inorgânicos, permitindo a imobilização de diferentes óxidos e inúmeras moléculas orgânicas, organometálicas ou biológicas na rede sol-gel formada. Isso ocorre devido a possibilidade de síntese em temperaturas relativamente baixas<sup>10,11,14</sup>.

Em todo procedimento de síntese de materiais onde ocorre uma mudança de um sistema *sol* para um sistema *gel* pode ser denominado processo sol-gel. O termo *sol* é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm), enquanto o termo *gel* pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus poros<sup>11-15</sup>.

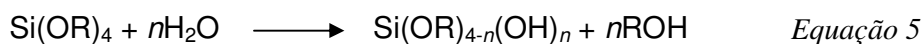
Os reagentes empregados no processo sol-gel enquadram-se em duas classes: a dos sais (cloretos, nitratos) e a dos alcóxidos<sup>11,12</sup>. A rota dos alcóxidos é a mais empregada atualmente, sendo em geral utilizados os dos elementos silício, alumínio, zircônio e titânio. Os alcóxidos de silício são os mais utilizados para a obtenção de novos materiais a partir do processo sol-gel, pois possibilitam a formação de um polímero de SiO<sub>2</sub> tridimensional, contendo ou não um óxido de outro elemento desejado inserido na matriz<sup>16</sup>. Além disso, a sílica possui características favoráveis, tais como inércia química, rigidez, porosidade e alta estabilidade térmica.

A reação de hidrólise de uma solução de tetraalcoxissilano em um solvente orgânico, como o metanol ou etanol, leva à formação de grupos com função silanol, os quais formam um *sol* pela polimerização via condensação. A continuação do processo leva a um *gel*. A transformação de *sol* para *gel* é denominada como transição *sol-gel*, na qual uma dispersão coloidal transforma-se em *gel* pelo estabelecimento de ligações químicas entre as partículas, o que leva à formação de uma rede sólida tridimensional<sup>12,13</sup>. Após a remoção dos componentes líquidos o *gel* é convertido no óxido ou sólido de interesse, denominado xerogel.

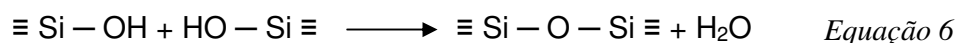
Tomando como exemplo um alcóxido de silício, as reações de hidrólise e condensação se iniciam quando o alcóxido é misturado com água em um solvente apropriado, na presença de ácido ou base como catalisador. As reações de hidrólise levam à formação de grupos silanóis ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ) e as reações de condensação

produzem ligações siloxano ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ), o que resulta em água e álcool como subprodutos. Essas reações são ilustradas a seguir:

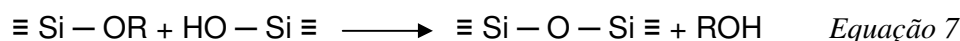
- Hidrólise do grupo alcóxido com a formação do grupo silanol:



- Condensação entre grupos silanóis que levam à eliminação de água ou álcool:



ou



As reações químicas que ocorrem durante o processo sol-gel têm grande influência nas propriedades e composição do material final. A razão molar água:silano, a natureza e a concentração do catalisador, o tipo do precursor alcóxido e a temperatura de secagem, são parâmetros específicos que devem ser muito bem controlados para que se obtenha um material final com as propriedades específicas desejadas. Esses parâmetros podem causar alterações nas velocidades relativas de hidrólise e condensação levando à formação de sólidos com diferentes morfologias, como por exemplo, diferentes tamanhos de poros, área superficial específica e densidade<sup>10,12</sup>. Em geral, materiais densos com poros pequenos são obtidos em preparações com baixo pH e teor de água, ao passo que materiais mais porosos são obtidos em preparações com alto pH e teor de água. Uma diminuição na velocidade das reações de hidrólise e condensação é observada quando o grupo alcóxido tem um maior número de átomos de carbono e ramificações, o que pode ser atribuído a fatores estéricos<sup>12,16</sup>. A Figura 1 ilustra essas afirmações.

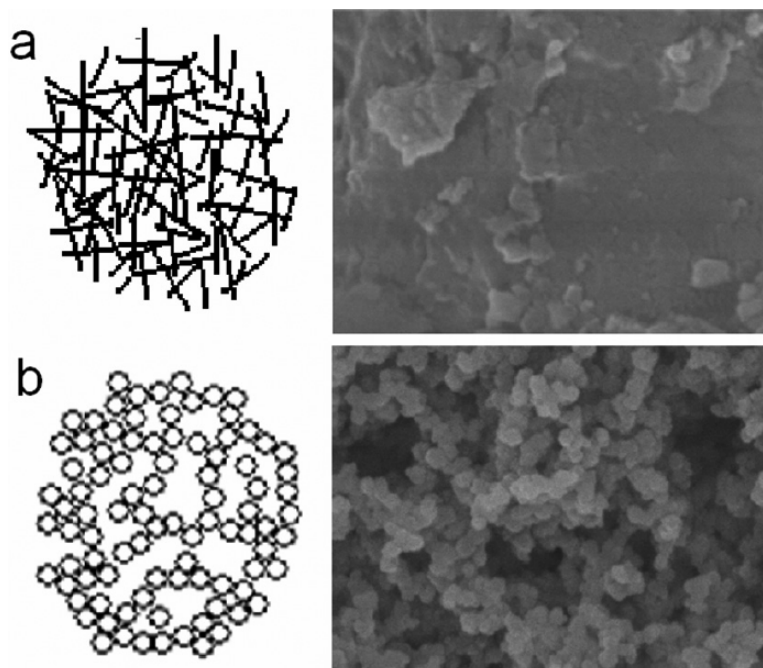


Figura 1. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de híbridos à base de sílica, síntese em meio ácido (a); síntese em meio básico (b). Fonte: BENVENUTTI *et al* (2009, p. 1927).<sup>17</sup>

A importância do processo sol-gel pode ser verificada pelo grande número e diversidade de trabalhos que utilizam essa metodologia para obtenção de novos materiais. O processo sol-gel é utilizado na preparação de compósitos nanocristalinos de manganato de lítio dopado com diferentes metais<sup>18</sup>, encapsulamento de proteínas<sup>19</sup>, preparo de cátodos/ânodos de baterias íon-lítio<sup>20</sup>, na produção de hidrogênio<sup>21</sup>, no tratamento anti-corrosão<sup>22</sup>, na modificação/preparo de eletrodos<sup>23</sup>, obtenção de filmes fotoativos<sup>24</sup>, síntese de óxidos mistos<sup>25,33</sup> e em biosensores<sup>26</sup>.

Os óxidos mistos obtidos pelo processo sol-gel, designados  $\text{SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$  (onde M representa um metal), mantêm as propriedades mecânicas da sílica e as propriedades químicas dos óxidos metálicos<sup>27</sup>, podendo apresentar elevada porosidade, alta dispersão do óxido por toda a matriz de  $\text{SiO}_2$ , alta estabilidade térmica e química<sup>13, 16</sup>.

Na síntese de óxidos mistos é importante que não haja a segregação das fases dos óxidos constituintes, pois a homogeneidade do material garante que esse apresente propriedades distintas daquelas observadas quando se faz a mistura dos óxidos puros. É nesse contexto que o processo sol-gel pode contribuir, pois as

condições químicas empregadas na síntese conduzem à obtenção de um material homogêneo, sem a separação de fases dos óxidos presentes<sup>11</sup>.

#### 1.4 MODIFICAÇÃO DE ELETRODOS COM CORANTES ELETROATIVOS

A imobilização de espécies eletroativas em superfícies de eletrodos permite a modificação das propriedades físico-químicas da interface eletrodo-solução, possibilitando o desenvolvimento de sensores para várias finalidades eletroanalíticas. Adicionalmente, os processos de transferência de elétrons entre a espécie de interesse e o eletrodo pode ser facilitado pela presença da espécie eletroativa, que atua como um mediador<sup>28</sup>.

Uma molécula eletroativa bastante empregada na modificação de superfícies eletródicas é o azul de metileno, um corante orgânico fenotiazínico capaz de sofrer reações de oxidação e redução de forma reversível, empregado como corante citológico e como indicador de óxido-redução. Sua estrutura química está representada na Figura 2.

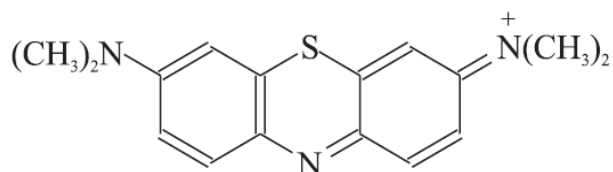


Figura 2. Estrutura química do azul de metileno.

O estado oxidado do azul de metileno produz soluções de cor azul, ao passo que essas tornam-se incolores quando expostas a um agente redutor. Suas propriedades eletroquímicas são bem conhecidas, e por esse motivo, tem sido empregado na preparação de eletrodos quimicamente modificados. Apresenta um potencial redox próximo ao de várias espécies químicas, podendo atuar como mediador no processo de transferência de elétron entre a espécie em estudo e o eletrodo<sup>27,44</sup>. Muitos estudos eletroquímicos empregando o azul de metileno em eletrodos modificados têm sido propostos na literatura. Gushikem e colaboradores realizaram vários estudos de imobilização de azul de metileno, azul de meldola e

azul de toluidina em diferentes matrizes inorgânicas obtidas pelo processo sol-gel. A avaliação das propriedades eletroquímicas desses corantes foi feita através de planejamento fatorial<sup>27,29,45,46</sup>, e o efeito catalítico desses corantes frente à oxidação de diferentes moléculas, tais como NADH<sup>46</sup> e hidrazina<sup>47</sup> também foram avaliados. Zhu e Zhao<sup>48</sup> propuseram a construção de um eletrodo de carbono vítreo modificado com seleneto de cádmio e azul de metileno através da técnica de deposição em camadas para a quantificação de adenina e guanina em DNA. Uma matriz de sílica mesoporosa contendo azul de metileno é uma superfície adequada para a imobilização de biomoléculas devido a estrutura uniforme dos poros, alta área superficial e boa condutividade, como relatam Xu e colaboradores<sup>44</sup>. Esses pesquisadores mostraram que a enzima lacase imobilizada nessa matriz pode atuar eficientemente como um sensor de catecol. Várias outras modificações de superfícies de eletrodos com azul de metileno podem ser feitas para a construção de sensores dos mais variados tipos, como para ácido ascórbico<sup>49</sup>, pH<sup>50</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>51</sup>.

## 1.5 PLANEJAMENTO FATORIAL E OTIMIZAÇÃO

Para a otimização de um sistema químico podem ser empregadas metodologias univariadas ou multivariadas. O primeiro caso consiste na variação de um fator de cada vez, enquanto os demais são mantidos fixos. Os experimentos são realizados de forma a se encontrar a melhor resposta para o fator que está sendo estudado. Encontrada essa condição, esse valor é mantido fixo e inicia-se a avaliação do segundo fator. Esse método de otimização envolve um grande número de experimentos, pois apenas um fator é estudado de cada vez. Além disso, não é capaz de avaliar os efeitos de interação entre os fatores.

Dentro de uma metodologia multivariada, onde se enquadra o planejamento fatorial, métodos estatísticos de planejamento experimental e otimização são ferramentas bastante úteis para otimização de processos ou sistemas<sup>13,27</sup>. O planejamento fatorial consiste de experimentos onde todos os fatores importantes (variáveis que podem influenciar o sistema) são variados simultaneamente, aleatoriamente e de forma planejada. Isso permite obter informações relevantes do sistema investigado, economizando tempo, materiais e recursos<sup>27,52,53</sup> quando comparado com a metodologia univariada. Em um planejamento fatorial, são

investigadas as influências de todas as variáveis experimentais de interesse e os efeitos de interação no resultado do experimento.

Para executar um planejamento fatorial é necessário especificar os níveis (valores) em que cada fator será estudado. Um planejamento fatorial requer a execução de experimentos para todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Cada conjunto de níveis definidos corresponde a um ensaio experimental. Para estudar o efeito de qualquer fator sobre a resposta é preciso fazer uma variação e observar o resultado. Isso implica na realização de ensaios em pelo menos dois níveis desse fator. Um planejamento fatorial em que todas as variáveis são estudadas em dois níveis é, portanto, o mais simples de todos. Havendo  $k$  variáveis controladas pelo experimentador, o planejamento de dois níveis irá requerer a realização de  $2^k$  ensaios diferentes, sendo chamado por isso de planejamento fatorial  $2^k$ . Dentro desse contexto, os planejamentos fatoriais  $2^k$  permitem otimizar o sistema com um número menor de experimentos quando comparados com os métodos univariados, além de tornarem possível a verificação dos efeitos de interação entre os fatores nos diferentes níveis desejados<sup>52,53</sup>.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desse trabalho é a preparação do óxido misto sílica/óxido de cério através do processo sol-gel, caracterização do material obtido utilizando diferentes técnicas espectroscópicas e eletroquímicas e aplicação do material como sensor eletroquímico.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o material por espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva, difração de raios-X, área superficial específica, ressonância magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$ , espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, a fim de se obter informações sobre a estrutura do material sintetizado;
- Utilizar o material na construção de eletrodos de pasta de carbono, para o estudo das propriedades condutoras e caracterização do comportamento eletroquímico desses eletrodos, empregando-se espectroscopia de impedância eletroquímica e voltametria cíclica;
- Avaliar a atividade eletrocatalítica do óxido misto frente a oxidação de nitrito em experimentos de voltametria cíclica;
- Realizar a modificação da superfície do material sílica/óxido de cério, através da imobilização do azul de metileno;
- Empregar um planejamento fatorial completo para a otimização dos principais fatores que afetam a reversibilidade de transferência de elétrons do sistema eletroquímico contendo o azul de metileno.



### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 REAGENTES UTILIZADOS

A Tabela 1 contém a relação dos reagentes utilizados no desenvolvimento desse trabalho.

Tabela 1. Reagentes utilizados.

| Reagente                              | Fórmula química          | Procedência | Pureza   |
|---------------------------------------|--------------------------|-------------|----------|
| Azul de metileno                      | $C_{16}H_{18}ClN_3S$     | Vetec       | >90%     |
| Ácido clorídrico                      | HCl                      | Vetec       | 36,5-38% |
| Álcool etílico absoluto               | $C_2H_5OH$               | Vetec       | >99,8%   |
| Ácido nítrico                         | $HNO_3$                  | Vetec       | 65%      |
| Ácido sulfúrico                       | $H_2SO_4$                | Vetec       | 95-99%   |
| Cloreto de potássio                   | KCl                      | Fluka       | >99,5%   |
| Ferricianeto de potássio              | $K_3[Fe(CN)_6]$          | B.Herzog    | >98%     |
| Grafite                               | C                        | Aldrich     | >99,99%  |
| Hidróxido de potássio                 | KOH                      | Vetec       | >85%     |
| Nitrato de cério (III) hexa-hidratado | $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ | Aldrich     | 99%      |
| Nitrito de sódio                      | $NaNO_2$                 | Ecibra      | >99%     |
| Sílica gel                            | $SiO_2$                  | Fluka       | >99%     |
| Tetraetilortossilicato (TEOS)         | $Si(OC_2H_5)_4$          | Fluka       | >98%     |

#### 3.2 PREPARAÇÃO DO ÓXIDO MISTO

A síntese foi realizada a partir de uma modificação do procedimento utilizado por Ribeiro *et al*<sup>9</sup>. O óxido misto foi preparado de acordo com o seguinte procedimento: a 60 mL de uma solução etanol/tetraetilortossilicato (TEOS) 50 % (v/v) foram adicionados 3,45 mL de HCl 3,5 mol.L<sup>-1</sup>. A mistura foi agitada por 3 h a 323 K em um balão de fundo redondo fechado e sob atmosfera de argônio. Depois da etapa de pré-hidrólise, 2,92 g de  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  foram adicionados e a mistura foi agitada a 323 K por mais 2 h. A cor da solução tornou-se laranja. Após esse tempo,

mais 1,7 mL de HCl 3,5 mol.L<sup>-1</sup> foram adicionados e a mistura foi agitada por mais 3 h a temperatura ambiente. O sol resultante foi mantido em repouso por 15 h, quando se iniciou a etapa de evaporação do solvente. A evaporação foi feita lentamente a 323 – 333 K até a formação do gel. Com a secagem do solvente, a tonalidade laranja vai desaparecendo até ficar incolor. O gel foi submetido a um tratamento térmico de 393 K por 2 h e 423 K por 45 min para uma melhor formação da rede e eliminação de nitrato. A cor do material tornou-se marrom claro. De acordo com esse procedimento, a porcentagem nominal de cério presente no material é 5% em mol (Si:Ce).

O gel obtido foi pulverizado em um almofariz de porcelana e então lavado com água destilada, etanol, HNO<sub>3</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e novamente com água destilada. Seco sob vácuo (-630 mm Hg, 353 K, 6 h) e armazenado, sendo daqui em diante designado como SiCe.

Para a imobilização do corante azul de metileno na matriz SiCe foram adicionados 0,350 g do material SiCe em 100 mL de solução aquosa de azul de metileno 2,0 x 10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>, em pH 6,0. Essa mistura foi agitada por 4 h e o sólido resultante foi filtrado, lavado abundantemente com água destilada e seco em estufa por 1 h a 60 °C. O material assim obtido tem coloração azul e foi designado SiCeAM.

### 3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA

Para a obtenção de micrografias do material foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM T300, operando com uma voltagem de aceleração de 20 kV. As amostras foram dispersas sobre uma fita condutora dupla face colada a um suporte de cobre e recobertas com uma camada de ouro usando um metalizador Bal-Tec MD20. As imagens foram obtidas a partir dos elétrons secundários. A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi usada para mapear os elementos químicos presentes na amostra com uma microsonda NORAN Instruments.

### 3.4 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

A medição da área superficial específica,  $S_{\text{BET}}$ , foi realizada empregando a técnica BET multipontos com o aparato Micromeritics Flowsorb II 2300.

### 3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

O equipamento Shimadzu XRD-6000 foi utilizado na obtenção dos difratogramas de raios-X do material SiCe. Utilizou-se a radiação  $K\alpha$  do cobre (Cu  $K\alpha$ ,  $\lambda = 0,154$  nm), com uma voltagem de aceleração do tubo de emissão de cobre de 40 kV (corrente de 30 mA) e a faixa de análise em  $2\theta$   $\text{min}^{-1}$  utilizada foi de 5 - 110°.

### 3.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Os espectros de infravermelho foram obtidos com um espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho Shimadzu, FT-IR-Prestige-21, com resolução de  $1 \text{ cm}^{-1}$ , com 20 varreduras acumuladas. Para leitura foram preparadas pastilhas de KBr contendo 1% (m/m) do material.

### 3.7 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE $^{29}\text{Si}$

Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Bruker AC300/P operando a 59,6 MHz, utilizando polarização cruzada com rotação em ângulo mágico (CPMAS). O tempo de aquisição foi de 50 ms e um ciclo de relaxamento de 20 segundos, com uma janela espectral de  $15 \times 10^3$  Hz.

### 3.8 ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS-X

Os experimentos de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X foram realizados em um analisador esférico VSW HA-100. As medidas foram realizadas com raios-X não-monocromáticos do Al  $K\alpha$  ( $h\nu=1486.6$  eV). O espectro de alta resolução foi medido com um analisador de passagem de energia constante de 44 eV, que produz uma linha de meia altura com largura de 1,6 eV para a linha Au ( $4f_{7/2}$ ). As amostras em pó foram prensadas na forma de pastilhas e fixadas num porta-amostra de aço inox com auxílio de uma fita do tipo dupla face e analisadas sem nenhum tratamento adicional. Para os ajustes das curvas foram consideradas as funções Gaussianas e o background segundo o método de “Shirley” foi subtraído dos dados. A pressão durante as medidas foi sempre menor que  $2 \times 10^{-8}$  mbar. Efeitos de carga foram corrigidos pelo deslocamento do espectro com relação ao pico referência do C (1s) situado a 284,6 eV.

### 3.9 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

Os eletrodos de pasta de carbono dos materiais SiCe e SiCeAM foram preparados pela mistura de 50 mg de grafite com 50 mg de SiCe ou SiCeAM utilizando 15  $\mu$ L de óleo mineral como aglutinante. Cerca de 30 mg dessa pasta foram prensadas dentro de uma cavidade na extremidade de um tubo de vidro cuja profundidade é de 1,5 mm e que possui internamente um disco de platina selado de 5 mm de diâmetro interno para contato elétrico (área geométrica igual a 0,196  $\text{cm}^2$ ).

Em todos os experimentos eletroquímicos a pasta de carbono contendo o material preparado foi utilizada como eletrodo de trabalho, um fio de platina como contra-eletrodo e eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência. Os estudos voltamétricos foram realizados em um potenciostato-galvanostato Autolab 128N interfaceado a um microcomputador para controle do potencial, aquisição e tratamento dos dados. A cela eletroquímica de trabalho continha 50 mL de solução do eletrólito suporte KCl 0,5  $\text{mol.L}^{-1}$ . Outros eletrólitos utilizados foram especificados no texto. Todas as soluções foram preparadas com água destilada e as medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

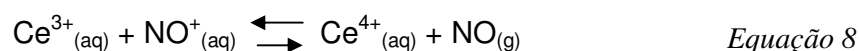
Para os experimentos envolvendo espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizado o mesmo equipamento descrito acima. A variação de frequência foi de 100 kHz a 5 mHz (70 pontos). Foi utilizada uma amplitude de 5 mV de voltagem senoidal. A aquisição e análise dos dados foram realizadas com auxílio do software FRA (Frequency Response Analysis System Software).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 SÍNTESE

No preparo de óxidos mistos é importante que se evite a formação de aglomerados constituídos por fases segregadas dos óxidos que compõem o material. Para isso, devem-se manter condições em que a velocidade da reação de hidrólise e condensação dos componentes da mistura reacional sejam próximas a fim de se evitar a separação de fase durante a formação da rede de sílica. Uma estratégia bastante utilizada consiste em realizar uma etapa de pré-hidrólise do precursor alcóxido. Esta garante a formação parcial de uma cadeia polimérica contendo grupos siloxanos e silanóis em sua estrutura. Uma vez que íons metálicos de carga elevada sofrem reações de hidrólise rapidamente, é importante a realização dessa etapa de pré-hidrólise a fim de se compensar as taxas de hidrólise e condensação para que haja a inserção do metal na rede<sup>11</sup>.

Como pode ser lido no item 3.2, durante a síntese há mudanças na coloração da mistura reacional. Uma hipótese para explicar o aparecimento da coloração laranja consiste na oxidação do  $Ce^{3+}$  a  $Ce^{4+}$ . Essa oxidação pode ocorrer devido a formação de íons nitrosila ( $NO^+$ ) fortemente oxidantes. Por sua vez, a formação de íons nitrosila ocorre devido a presença de íons  $NO_3^-$  (provenientes do sal de cério) em meio ácido (devido ao  $HCl$   $3,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e aquecimento. O potencial para a Equação 8<sup>5</sup>, sob condições padrões, é igual a  $-0,01 \text{ V}$ .



Esse valor negativo indica que a reação não é espontânea, porém, a reação proposta se passa em meio etanólico, sob uma temperatura de  $323 \text{ K}$ , o que possivelmente proporciona a energia necessária para a ocorrência da reação. Quando é empregado ácido nítrico como o catalisador da síntese proposta, não há o aparecimento da coloração laranja sob as mesmas condições reacionais.

A coloração marrom claro apresentada pelo material após ser submetido ao tratamento térmico indica a formação da ligação cério-oxigênio. A Figura 3 é uma representação ilustrativa da estrutura do material obtido.

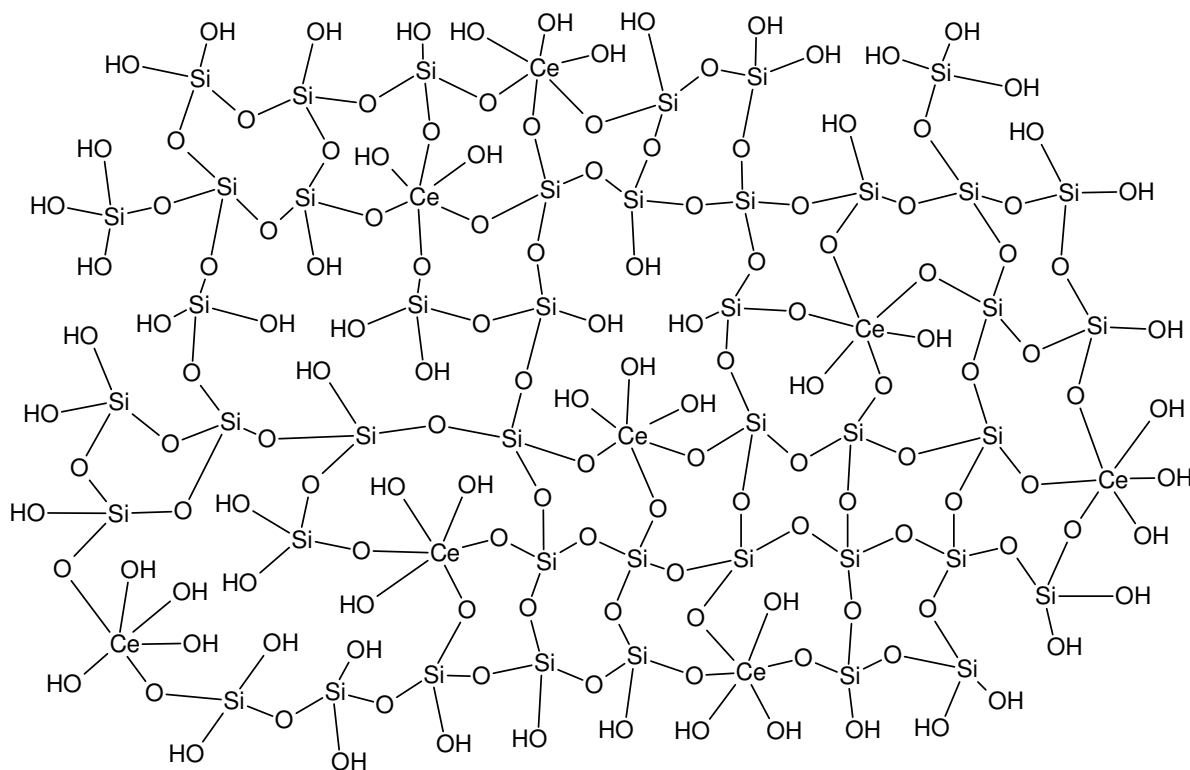


Figura 3. Ilustração idealizada da estrutura do material obtido.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

### 4.2.1 Espectroscopia de infravermelho

Foi obtido o espectro de infravermelho do material sintetizado e, para comparação, o mesmo procedimento foi realizado para a sílica gel com o intuito de avaliar as mudanças ocorridas na rede de sílica. A Figura 4 compara os espectros de infravermelho do material SiCe e da sílica gel.

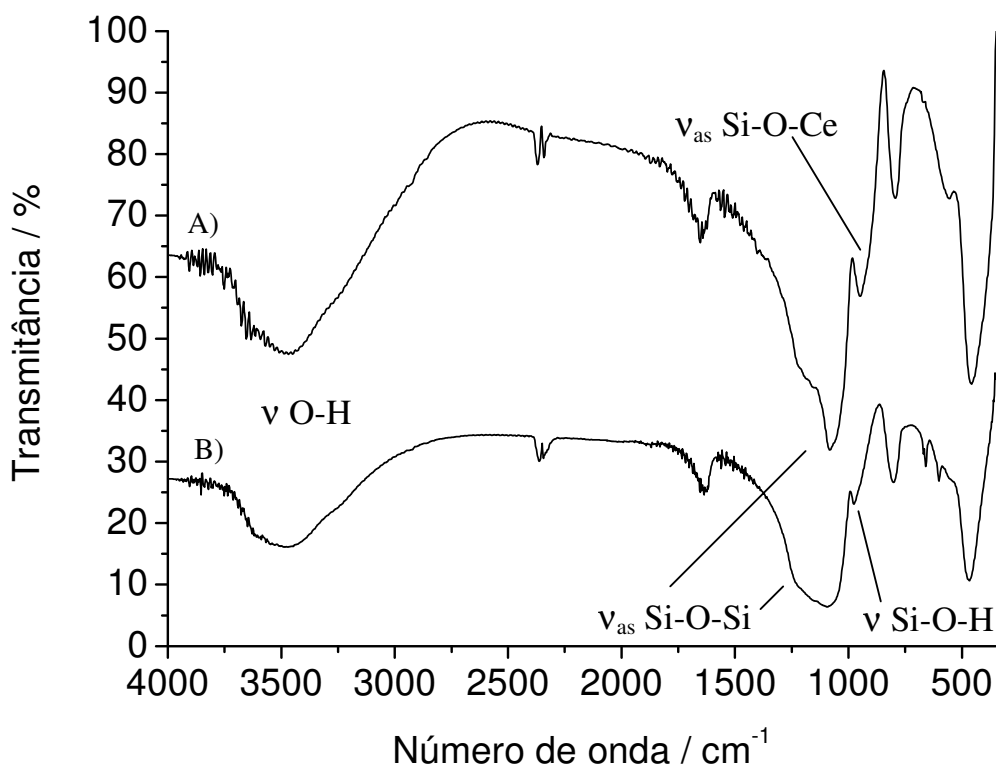


Figura 4. Espectro de infravermelho para: A) SiCe e B) SiO<sub>2</sub>.

Os espectros apresentam uma banda larga entre 3650 – 3300 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento O-H dos grupos silanóis bem como de água adsorvida. A banda em torno de 1650 cm<sup>-1</sup> é atribuída à vibração angular das moléculas de água. As bandas entre 1082 e 1222 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas ao estiramento assimétrico dos grupos



siloxanos ( $\nu_{\text{as}}$  Si-O-Si). As bandas entre  $801$  e  $457 \text{ cm}^{-1}$  correspondem a diferentes modos de deformação e vibração das ligações Si-O-Si<sup>31,35,37-39</sup>.

O deslocamento da banda em  $1093 \text{ cm}^{-1}$  da sílica gel para  $1082 \text{ cm}^{-1}$  no material SiCe é uma evidência da incorporação de cério da rede de sílica. Esse deslocamento para menores números de onda ocorre provavelmente pelo aumento da distância média da ligação Si-O causado pela substituição de um átomo de silício por um íon cério<sup>30-33</sup>. Outra diferença importante é a banda situada em  $948 \text{ cm}^{-1}$  do material SiCe, que pode ser associada ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Ce<sup>30,34-36</sup>, como pode ser observado na Figura 5.

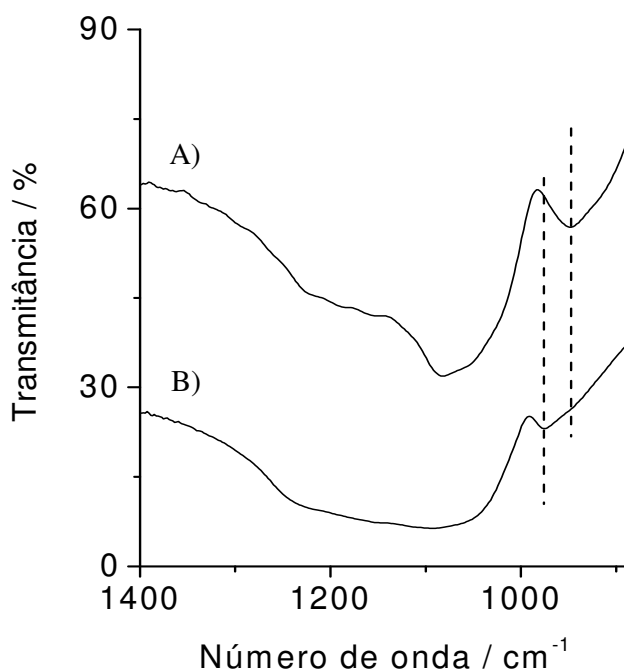


Figura 5. Espectro de infravermelho para o material SiCe (A) e  $\text{SiO}_2$  (B), evidenciando o deslocamento da banda situada em  $948 \text{ cm}^{-1}$  do material SiCe.

A Tabela 2 apresenta um resumo dos resultados obtidos a partir da análise do espectro de infravermelho do material, com o número de onda das bandas e suas respectivas atribuições.

Tabela 2. Dados do espectro de infravermelho do material SiCe e comparação com as bandas da sílica gel.

| Atribuição                                 | Número de onda / $\text{cm}^{-1}$ |             |
|--|-----------------------------------|-------------|
|  | SiCe                              | Sílica gel  |
| $\nu$ O-H (Si-O-H e $\text{H}_2\text{O}$ ) | 3650 – 3300                       | 3650 - 3300 |
| $\delta$ $\text{H}_2\text{O}$              | 1652                              | 1634        |
| $\nu_{\text{as}}$ Si-O-Si                  | 1222                              | 1222        |
| $\nu_{\text{as}}$ Si-O-Si                  | 1082                              | 1093        |
| $\nu_{\text{as}}$ Si-O-Ce                  | 948                               | -           |
| $\nu$ Si-O-H                               | -                                 | 975         |
| $\nu$ Si-O-Si (tetraedro)                  | 793                               | 801         |
| $\nu$ Si-O-Si                              | 555                               | 658, 601    |
| $\delta$ Si-O-Si                           | 457                               | 467         |

#### 4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva

As Figuras 6 a 8 mostram os resultados das imagens de microscopia eletrônica de varredura do material, obtidas utilizando elétrons secundários. A Figura 9 corresponde ao mapeamento de oxigênio, silício e cério por EDS para o material SiCe.

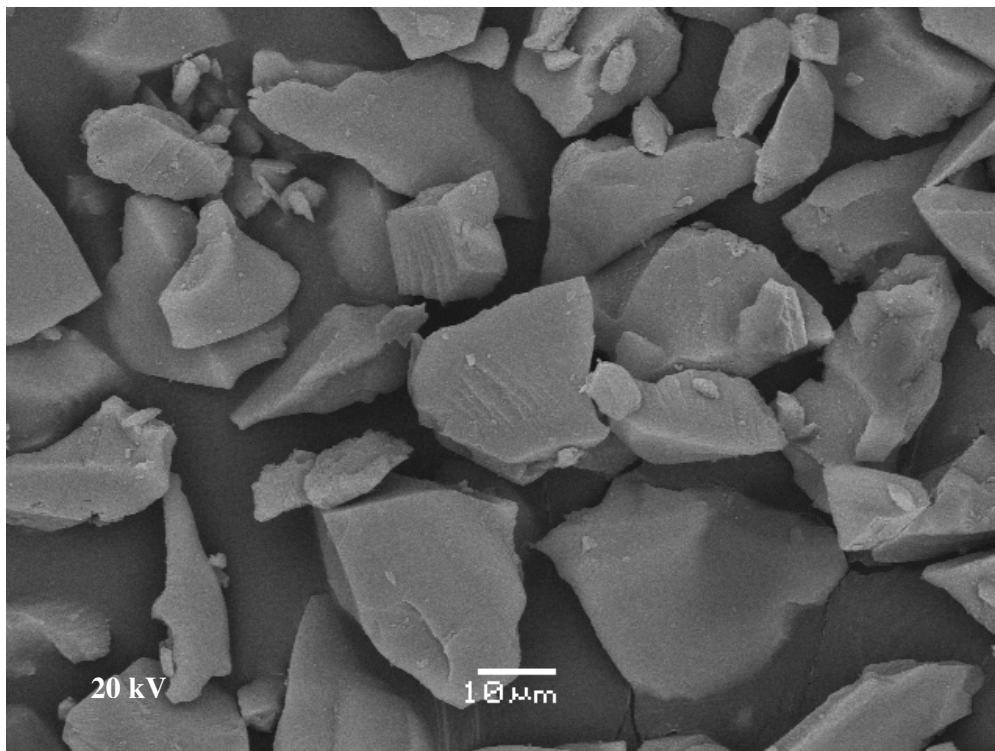


Figura 6. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o material SiCe. Aumento = 1000 x.

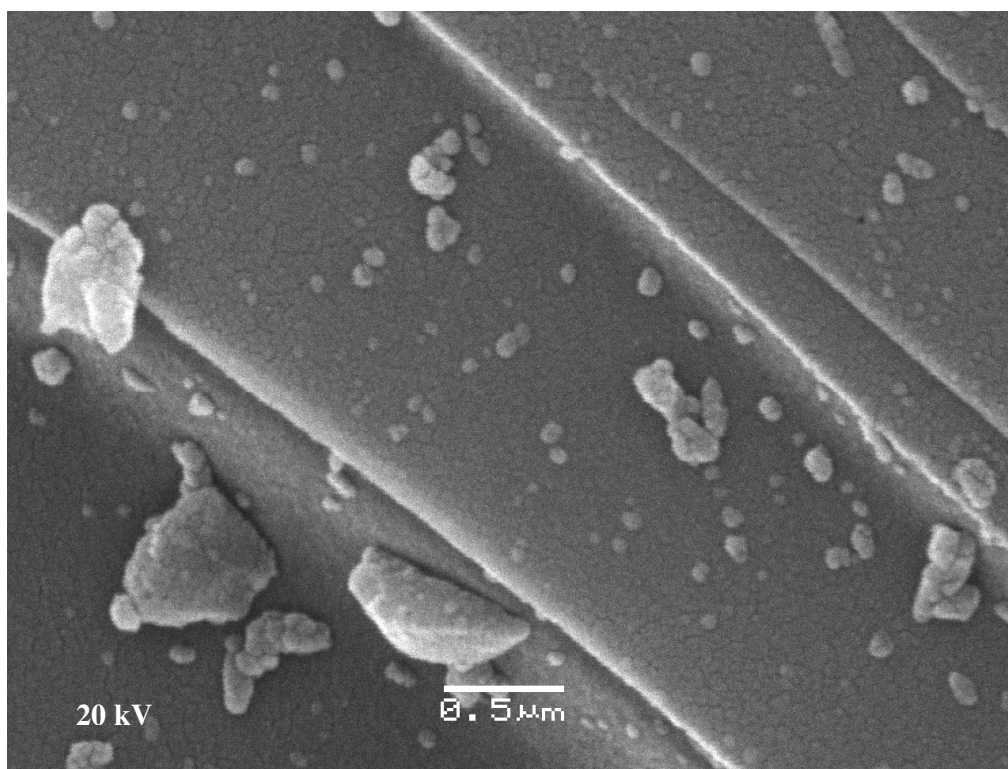


Figura 7. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o material SiCe. Aumento = 30 000 x.

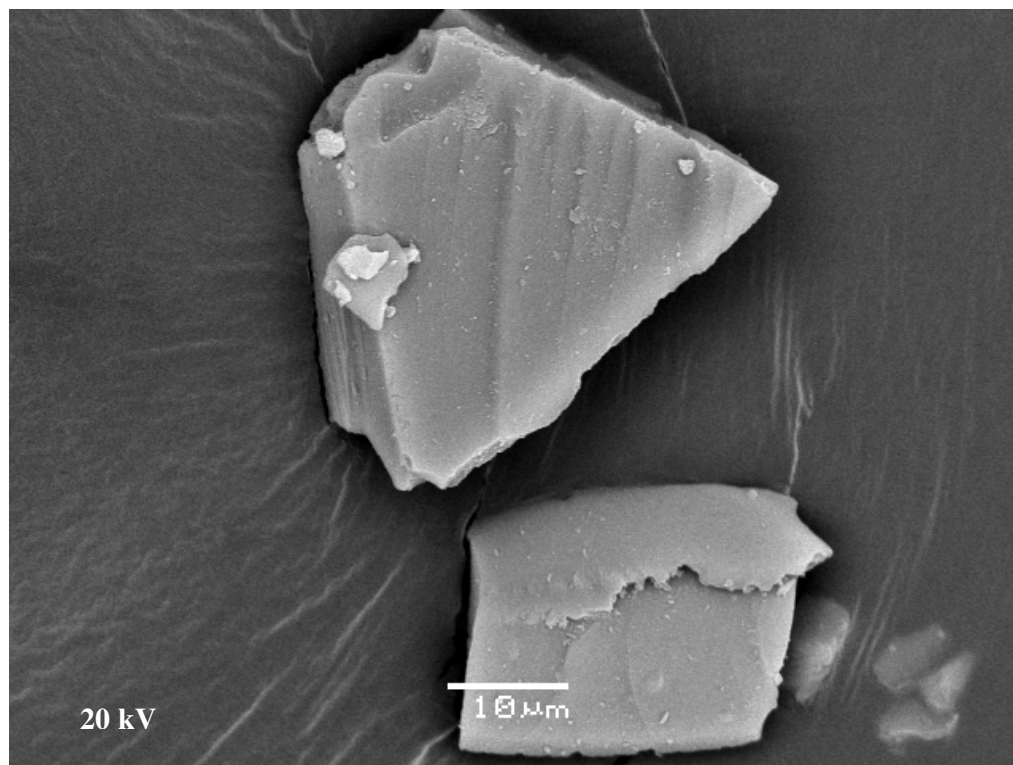


Figura 8. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o material SiCe. Aumento = 1500 x.

A Figura 6 permite a observação de vários grânulos com tamanhos variados e de diferentes formatos, indicando que não há um padrão representativo na sua morfologia. Trabalhos encontrados na literatura que utilizam catalisadores ácidos produzem materiais com características semelhantes ao observado nessa figura<sup>11,13,15,29,34,42,46</sup>. A Figura 7 mostra a ampliação de um desses grânulos. Nessa figura pode-se notar a existência de minúsculas “rachaduras”, poros, caracterizando um sólido com elevada área superficial. Na Figura 8 é apresentada uma micrografia com dois grânulos que foram usados para a obtenção dos espectros de microscopia de energia dispersiva. A Figura 9 mostra os resultados do mapeamento dos átomos constituintes da amostra SiCe.

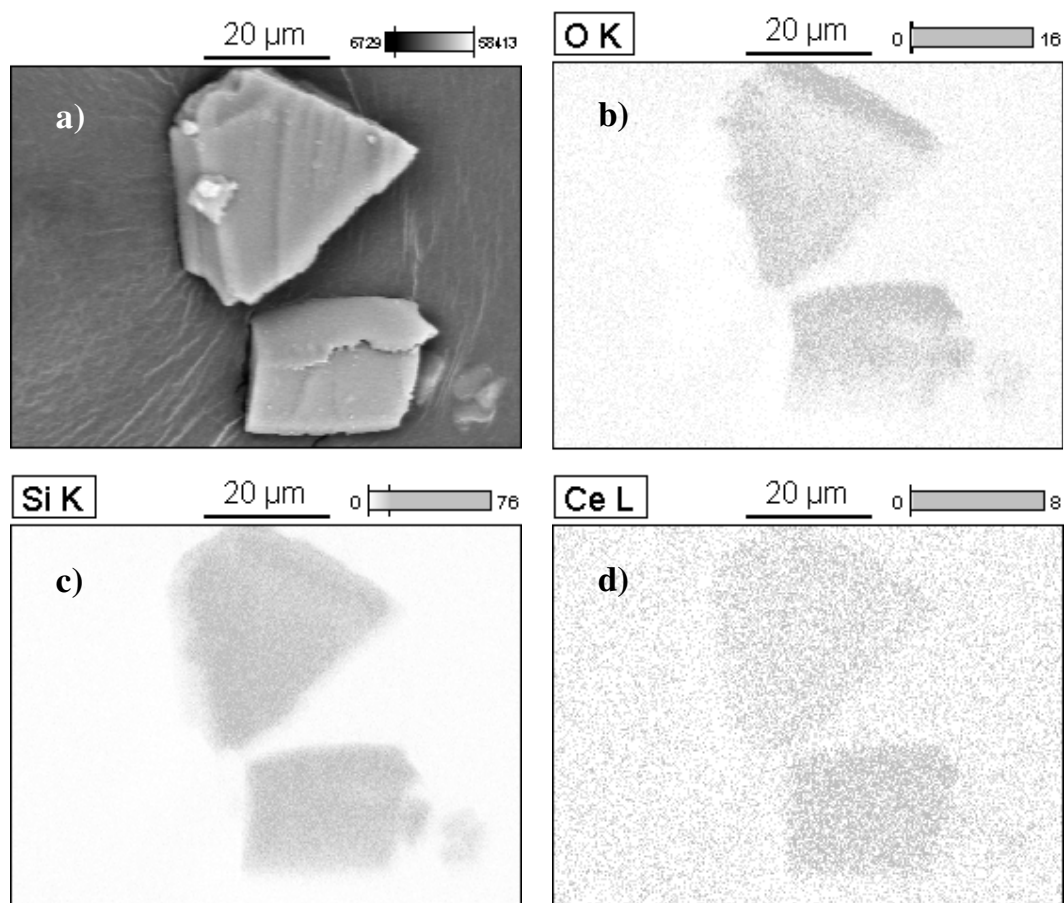


Figura 9. Imagens obtidas por MEV e EDS para o mapeamento dos átomos constituintes; a) micrografia correspondente à Figura 8; b) mapeamento dos átomos de oxigênio; c) mapeamento dos átomos de silício e d) mapeamento dos átomos de cério.

A uniformidade da dispersão dos átomos de silício, oxigênio e cério no material pode ser verificada através do mapeamento desses elementos, como mostrado na Figura 9. Em todos os casos, os pontos cinza representam o átomo analisado. Dentro da ampliação utilizada, não há evidência da segregação de fases de óxidos. Isso indica que o óxido de cério encontra-se altamente disperso por todo o material.

### 4.2.3 Difração de raios-X

A Figura 10 apresenta o difratograma de raios-X do material SiCe.

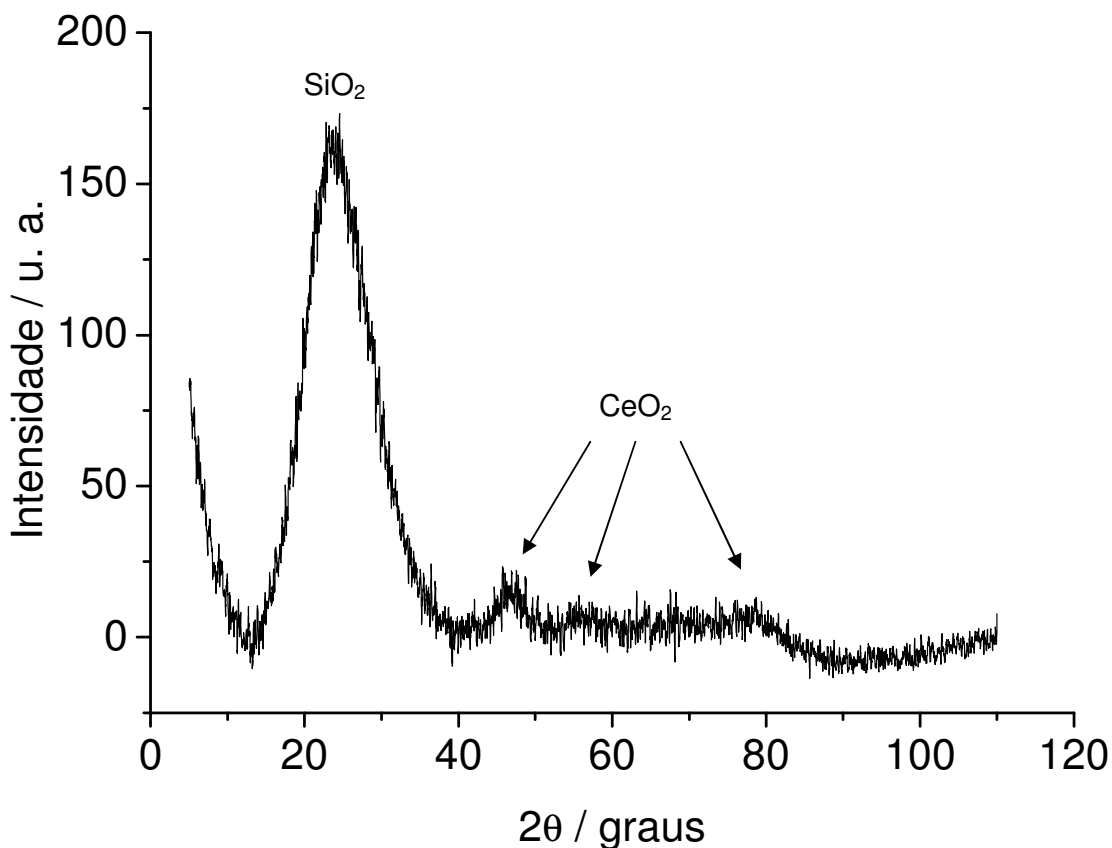


Figura 10. Difratograma de raios-X do material SiCe.

A ausência de picos bem definidos no difratograma de raios-X apresentado na Figura 10 indica que não há a presença de uma estrutura cristalina no material. Isso evidencia que o material é amorfo. Os pequenos picos indicados pelas setas no gráfico indicam a presença de óxido de cério (IV) na amostra<sup>34,37</sup>. Entretanto, a pequena intensidade desses picos se deve provavelmente à pequena quantidade de cério incorporada durante a síntese e ao fato que o óxido de cério presente se encontra na forma de grânulos com tamanho reduzido. Isso também é um indicativo da alta dispersão desse óxido por toda a matriz de sílica, como pode ser também observado pelo resultado de EDS (FIGURA 9d).

#### 4.2.4 Área superficial específica

A área superficial específica obtida,  $S_{\text{BET}}$ , resultou em um valor de  $459 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , o que indica que a síntese proposta proporcionou a obtenção de um material que pode ser classificado como microporoso<sup>57</sup>. Esse valor indica uma alta área superficial, cujo valor é próximo ao encontrado no trabalho de Pissetti *et al*<sup>64</sup>, em que foi realizada a modificação da rede de sílica com cério por uma rota sol-gel com diferentes condições reacionais. Esses autores obtiveram óxidos mistos contendo quantidades variáveis de cério, cujas áreas superficiais específicas variavam entre  $460$  e  $473 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

#### 4.2.5 Ressonância magnética nuclear de $^{29}\text{Si}$

O espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$ , apresentado nas Figuras 11 e 12, indica a presença de bandas em  $-90$ ,  $-100$  e  $-110$  ppm, que podem ser atribuídas a grupos  $Q^2$ ,  $Q^3$  e  $Q^4$ , respectivamente<sup>30,40-42</sup>.

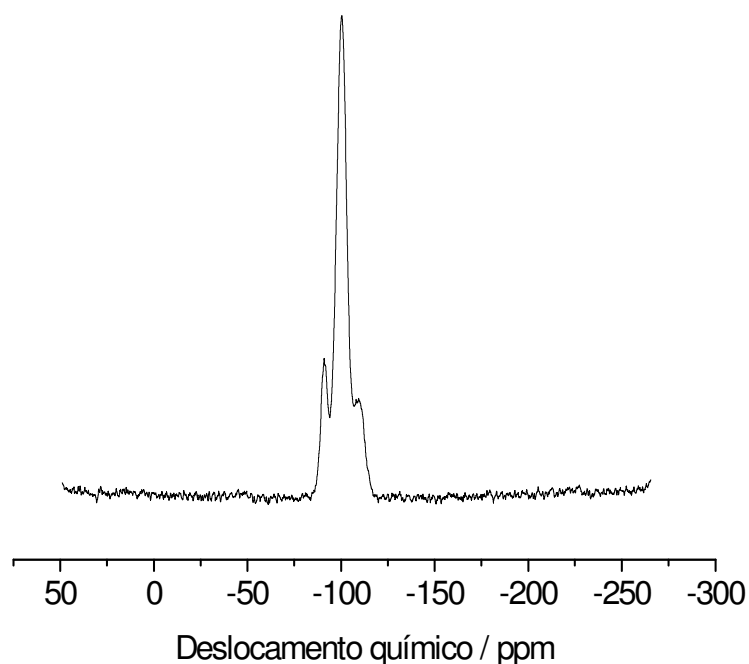


Figura 11. Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  para SiCe.

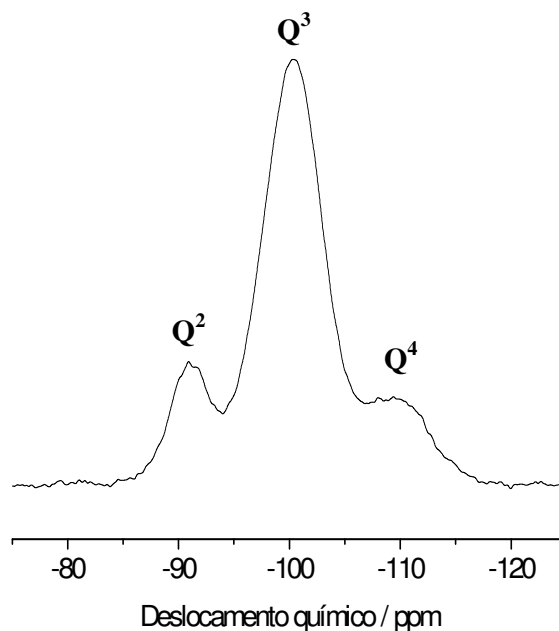


Figura 12. Ampliação do espectro apresentado na Figura 11.

Os grupos Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup> e Q<sup>4</sup> estão ilustrados na Figura 13<sup>30,40-42</sup>.

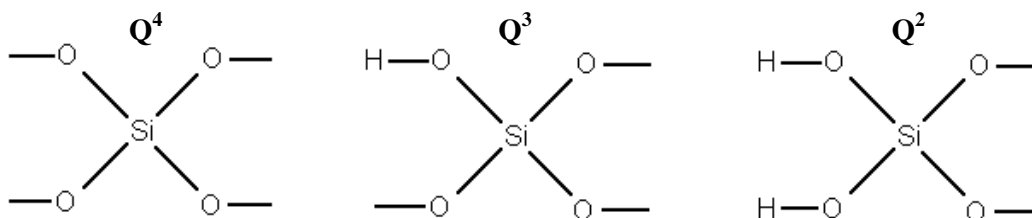


Figura 13. Espécies de silício identificadas pelo espectro de RMN <sup>29</sup>Si. Q indica a presença de grupos siloxanos (Si-O-Si) e os números sobrescritos indicam o número de átomos de oxigênio formando grupos siloxanos.

Nassar *et al*<sup>42</sup> realizaram um estudo onde verificaram a influência da catálise ácida e básica na preparação de sílica funcionalizada pelo processo sol-gel. De acordo com o resultado desses autores, a prevalência de grupos Q<sup>3</sup> ou Q<sup>4</sup> pode ser explicada pelo tipo de catalisador utilizado, sendo que a formação espécies Q<sup>3</sup> é favorecida por catalisadores ácidos e a formação espécies Q<sup>4</sup> por catalisadores básicos. Logo, como foi empregado HCl 3,5 mol.L<sup>-1</sup> durante a síntese, a



predominância de sítios  $Q^3$  já era esperada. A banda referente ao grupo  $Q^4$ , observada em -110 ppm, é atribuída a  $SiO_2$  amorfo<sup>43</sup>.

#### 4.2.6 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X

O espectro de XPS do nível 3d do  $CeO_2$  pode ser descrito por seis picos consistindo de três dupletos spin-orbita. Segundo Burroughs *et al*<sup>100</sup>, os dupletos  $3d_{3/2}$  e  $3d_{5/2}$ , são denominados como u e v, respectivamente, se estendendo do intervalo de 880 a 920 eV. Os dupletos  $u'''$  e  $v'''$  resultam do estado final  $Ce\ 3d^9\ 4f^0\ (O\ 2p^6)$ . Os estados de menor energia, u, v,  $u''$  e  $v''$ , resultam dos estados finais das configurações eletrônicas  $Ce\ 3d^9\ 4f^1(O\ 2p^5)$  e  $Ce\ 3d^9\ 4f^2(O\ 2p^4)$ <sup>34,71-77,86,99,100-104</sup>.

No caso de compostos de  $Ce^{+3}$ , os estados finais decorrentes da fotoemissão do nível 3d do Ce originam quatro picos correspondentes aos dois pares dos dupletos spin-órbita ( $3d_{3/2}$  e  $3d_{5/2}$ ). Esses quatro picos são decorrentes das diferentes ocupações do estado final 4f do Ce fortemente hibridizados com os orbitais 2p do oxigênio. Os picos  $u'$  e  $v'$  são característicos da configuração eletrônica  $3d^9\ 4f^1\ (O\ 2p^6)$  do  $Ce^{+3}$  e os picos  $u^0$  e  $v^0$  são o resultado da configuração  $3d^9\ 4f^2\ (O\ 2p^5)$  do  $Ce(III)$ <sup>71,75,101,102</sup>. Para ilustração, a Figura 14, extraída do trabalho de Park e Ledford<sup>76</sup> apresenta o espectro de XPS do  $CeO_2$  (a) e do acetilacetonato de cério (III) (b), e a Figura 15 apresenta o espectro do  $CePO_4$ , com as atribuições (u ou v) correspondentes a cada pico<sup>75</sup>.

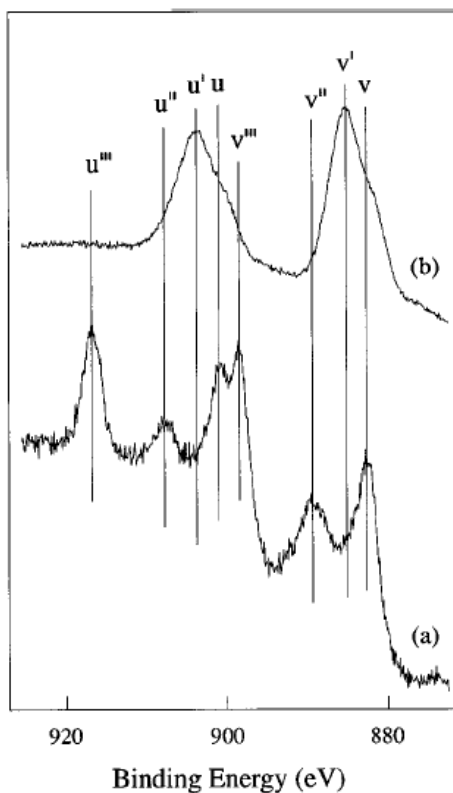


Figura 14. Espectro de XPS do orbital 3d do cério medido para o  $\text{CeO}_2$  (a) e acetilacetonato de cério (III) (b). Fonte: PARK e LEDFORD (1996, p. 1796)<sup>76</sup>.

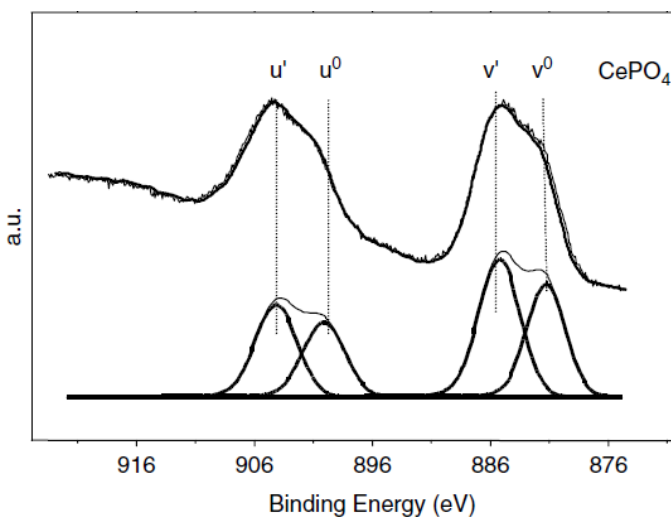


Figura 15. Espectro de XPS do orbital 3d do cério medido para o  $\text{CePO}_4$ . Fonte: BÊCHE *et al* (2008, p. 265)<sup>75</sup>.

Uma progressiva redução do  $\text{CeO}_2$  resulta na diminuição dos picos  $v'''$ ,  $u'''$ ,  $v''$  e  $u''$ , e no aumento dos picos  $v'$  e  $u'$  <sup>73,74</sup>. A Figura 15 foi inserida para melhor visualização dos picos  $v^0$  e  $u^0$ , pois alguns pesquisadores não adotam essa

nomenclatura<sup>73,76</sup>. Entretanto, por motivos de clareza, os picos  $v^0$  e  $u^0$  do espectro de compostos de  $Ce^{+3}$  foram mantidos a fim de separá-los dos picos  $v$  e  $u$  dos compostos de  $Ce^{+4}$ .

A Figura 16 apresenta o espectro de XPS para o nível 2p do silício do material SiCe.

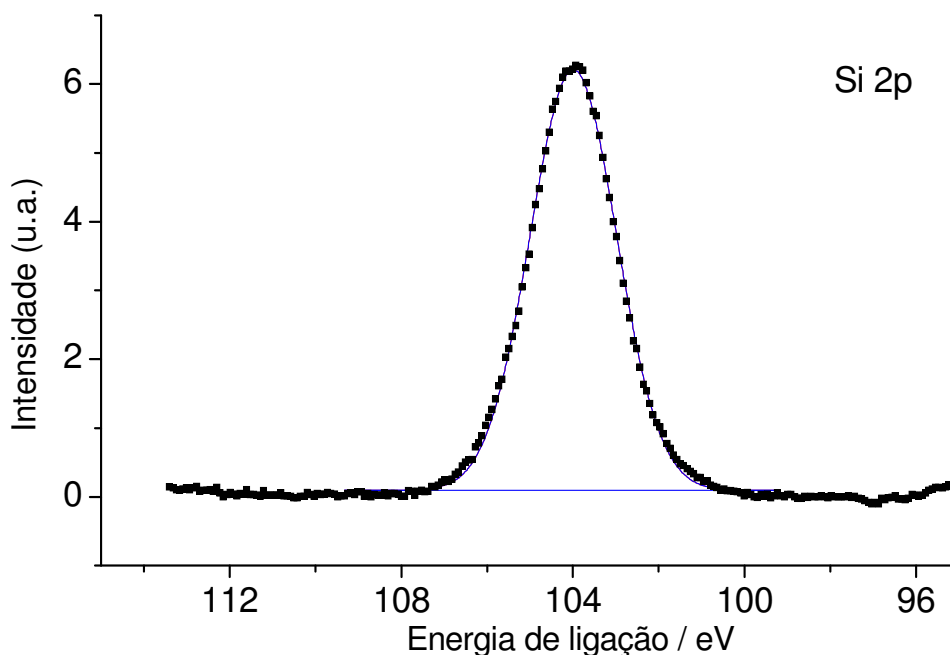


Figura 16. Espectro de XPS do material SiCe apresentando a energia de ligação do nível 2p do silício. ■ resultados experimentais. — ajuste.

O pico fotoeletrônico de energia de ligação referente ao componente 2p do Si é observado em 104 eV, valor próximo ao encontrado na literatura para redes de sílica<sup>78,88</sup>. Pequenas diferenças nesse valor de energia de ligação podem ocorrer devido ao ambiente químico no qual o átomo em análise está inserido<sup>34,88</sup>.

Na Figura 17 está representado o gráfico do espectro de XPS para o nível 1s do oxigênio do material SiCe.

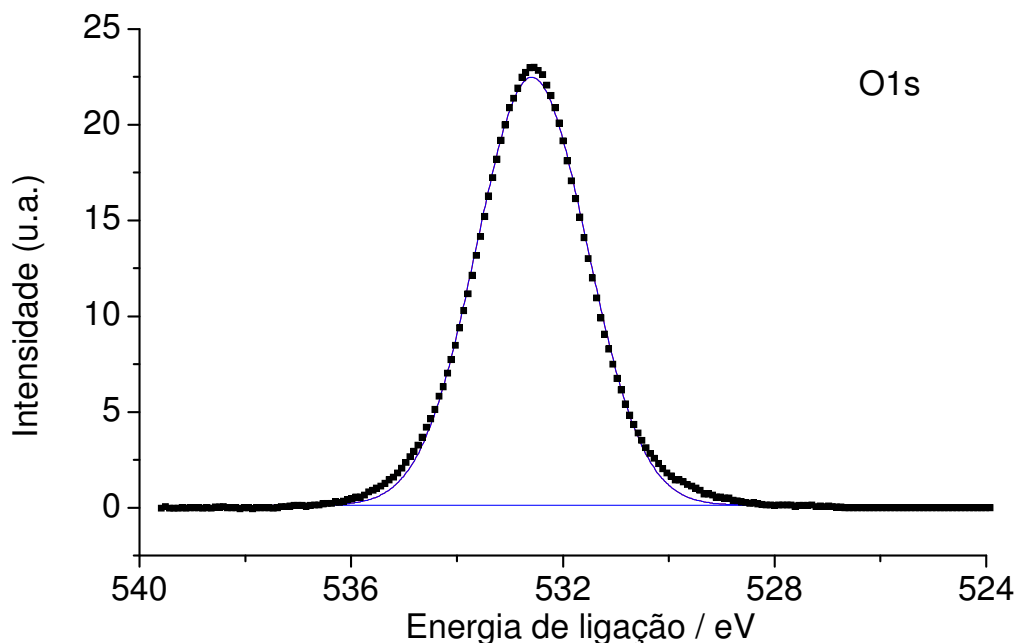


Figura 17. Espectro de XPS do material SiCe apresentando a energia de ligação do nível 1s do oxigênio. ■ resultados experimentais. — ajuste.

O pico referente à energia de ligação do nível 1s do oxigênio é observado em 532,6 eV para o material SiCe, como apresentado na Figura 17. Para comparação, no SiO<sub>2</sub> a energia da ligação Si-O para o nível 1s do oxigênio é observada em 532,5 eV<sup>78,88</sup>. No caso da ligação Ce-O, a energia do nível 1s do oxigênio varia entre 529 e 533 eV<sup>34,71,77</sup>, dependendo do estado de oxidação do cério e do tipo de amostra. Então, o valor encontrado para o material SiCe, situa-se dentro desses intervalos de energia, provavelmente relacionado à ligação Si-O-Ce. Entretanto, não foi possível a separação dos sinais correspondentes a cada uma dessas ligações, como observado em outros trabalhos<sup>34,71</sup>.

Os resultados da análise de XPS do nível 3d do cério são apresentados na Tabela 3 e na Figura 18.

Tabela 3. Resumo dos valores de energia de ligação do nível 3d do cério obtidos por XPS para o material SiCe e valores de energia de ligação extraídos da literatura.

| Amostra                                     | Energias de ligação /eV |       |       |       |       |                         |       |       |       |       |
|---|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|
|   | Ce (3d <sub>5/2</sub> ) |       |       |       |       | Ce (3d <sub>3/2</sub> ) |       |       |       |       |
|   | v <sup>0</sup>          | v     | v'    | v''   | v'''  | u <sup>0</sup>          | u     | u'    | u''   | u'''  |
| SiCe  | 881,3                   | -     | 884,5 | 887,6 | 897,4 | 899,7                   | -     | 902,8 | 905,3 | -     |
| CeO <sub>2</sub> <sup>a</sup>               | -                       | 882,6 | -     | 889,3 | 898,6 | -                       | 900,8 | -     | 907,8 | 916,7 |
| Ce(acac) <sub>3</sub> <sup>a</sup>          | 881.4                   | -     | 885.2 | -     | -     | 899.5                   | -     | 903.6 | -     | -     |
| Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b</sup> | 880,9                   | -     | 885,3 | -     | -     | 899,7                   | -     | 903,8 | -     | -     |

a = ref. 76; b = ref. 77. Ce(acac)<sub>3</sub> = acetilacetato de cério (III).

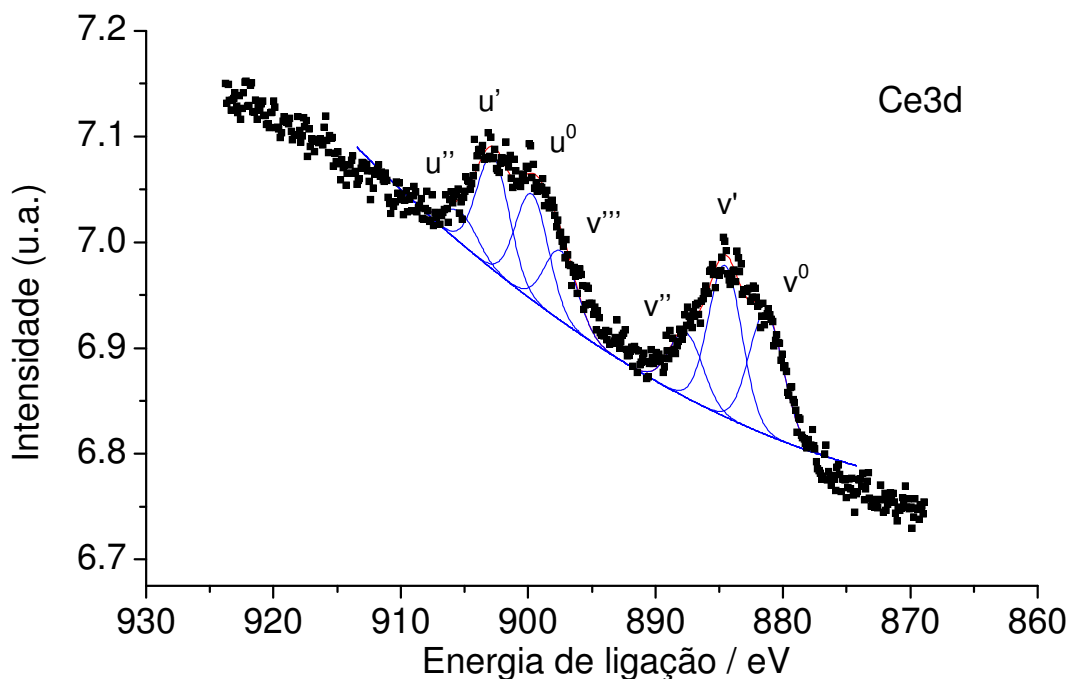


Figura 18 Espectro de XPS do material SiCe apresentando a energia de ligação do nível 3d do cério. Os picos u e v foram atribuídos como discutido no texto. ■ resultados experimentais. — ajuste.

Após a deconvolução dos dados, os dubletos u ou v foram atribuídos a cada pico. Como pode ser observado, o espectro apresenta picos referentes aos estados de oxidação  $Ce^{4+}$  ( $v''$ ,  $u''$  e  $v'''$ ) e os demais picos característicos de compostos de  $Ce^{3+}$  ( $v^0$ ,  $v'$ ,  $u^0$  e  $u'$ ). Esses resultados são consistentes com a afirmação de Shyu, Weber e Gandhi<sup>73</sup>, de que o espectro de XPS do nível 3d do cério em amostras contendo uma mistura dos óxidos  $CeO_2$  e  $Ce_2O_3$  é aproximadamente uma combinação dos espectros dos dois óxidos. A análise semiquantitativa das áreas integradas desses picos pode fornecer a quantidade de  $Ce^{3+}$  presente no material, através das seguintes equações matemáticas<sup>71,74,86,87,99,102,103</sup>:

$$Ce^{3+} = A_{v^0} + A_{v'} + A_{u^0} + A_{u'} \quad (1)$$

$$Ce^{4+} = A_{v''} + A_{v'''} + A_{u''} + A_{u'''} \quad (2)$$

$$\text{Fração de } Ce^{3+} = \frac{Ce^{3+}}{Ce^{3+} + Ce^{4+}} \quad (3)$$

onde  $A_i$  é a área integrada do pico "i". Segundo essa fórmula, a porcentagem de cério (III) presente no material é de aproximadamente 75%.

Entretanto, a redução dos íons cério durante a análise de XPS já é descrita na literatura<sup>71,72,74,76</sup>, e por isso deve ser considerada. Larsson e Andersson<sup>72</sup> mostraram que o aumento no tempo de análise de amostras contendo  $\text{CeO}_2$  disperso em  $\text{TiO}_2$ , acarreta uma diminuição do pico  $u''$ , característico do íon  $\text{Ce}^{4+}$ , e simultaneamente há o aumento dos picos  $v'$  e  $u'$ . Esse comportamento sugere que a redução do  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  ocorre no espectrômetro. Ainda segundo esses autores, a principal parte da redução ocorre durante os primeiros 30 minutos de análise<sup>72</sup>.

Os resultados de Park e Ledford<sup>76</sup> indicam que a fotorredução do  $\text{CeO}_2$  amorfo ocorre mais facilmente que a do  $\text{CeO}_2$  cristalino durante a análise de XPS; e a razão de redução diminui com o tempo de irradiação. Esse resultado pode ser observado na Figura 19.

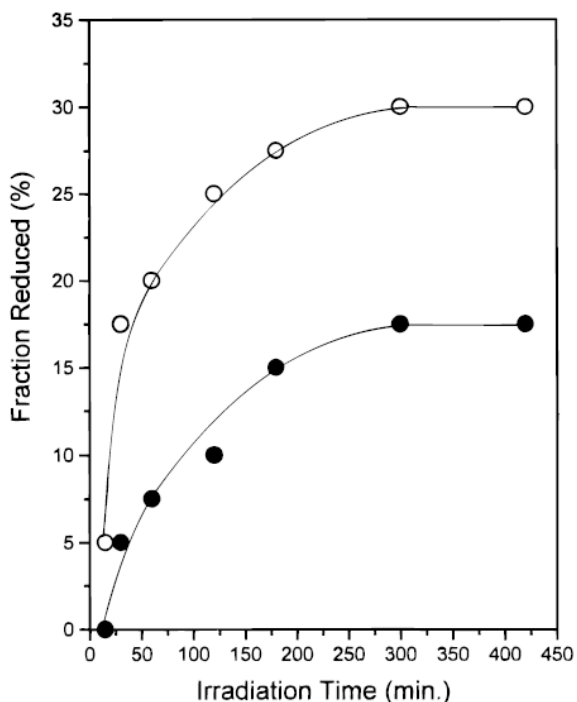


Figura 19. Fração de  $\text{CeO}_2$  reduzido como função do tempo de irradiação para as amostras de  $\text{CeO}_2$  amorfo (o) e  $\text{CeO}_2$  cristalino (●). Fonte: PARK e LEDFORD (1996, p. 1798)<sup>76</sup>.

Pelo gráfico apresentado na Figura 19, após 300 minutos de irradiação da amostra, a porcentagem de  $\text{Ce}^{4+}$  que sofre redução é de 30 %, quando considerada

a amostra amorfa. Esse valor parece se manter constante com o passar do tempo. Outra observação importante é feita por Mastelaro *et al*<sup>71</sup>, em que amostras contendo pequenas quantidades de cério apresentam maior efeito de fotorredução devido o longo tempo de aquisição de dados, necessário para aumentar a relação sinal/ruído.

Portanto, levando em consideração os fatores acima apresentados, pode-se inferir que aproximadamente 50% do cério contido no material SiCe se encontra no estado de oxidação (+III) e 50% no estado de oxidação (+IV). Esse resultado sugere que a fórmula química do óxido misto sílica/óxido de cério possa ser representada como  $\text{SiO}_2/\text{CeO}_{1,75}$ .

As diferenças observadas na energia de ligação, para os átomos analisados, quando comparadas com os valores tabelados estão relacionadas à distorção que o Ce causa na rede de sílica devido à formação da ligação Si-O-Ce.

## 4.3 ESTUDOS ELETROQUÍMICOS

### 4.3.1 Técnicas eletroquímicas empregadas

#### 4.3.1.1 Voltametria cíclica

Essa técnica consiste em controlar externamente o intervalo de potencial aplicado entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho, sendo aplicável a reações que são parcialmente ou completamente controladas por difusão. A voltametria cíclica consiste na varredura linear de potencial de um eletrodo de trabalho estacionário em uma solução sem agitação, em que o potencial aplicado é feito na forma de uma onda triangular. A perturbação provocada pelo potencial aplicado ao sistema é registrada na forma de corrente elétrica chamada de voltamograma cíclico ou curva  $i$  vs  $E$ . A base desse método envolve a aplicação de uma varredura de potencial a velocidade constante ao eletrodo desde um potencial inicial ( $E_i$ ), até um potencial final ( $E_f$ ), com retorno ao potencial inicial<sup>28</sup>. Esses princípios são ilustrados na Figura 20.

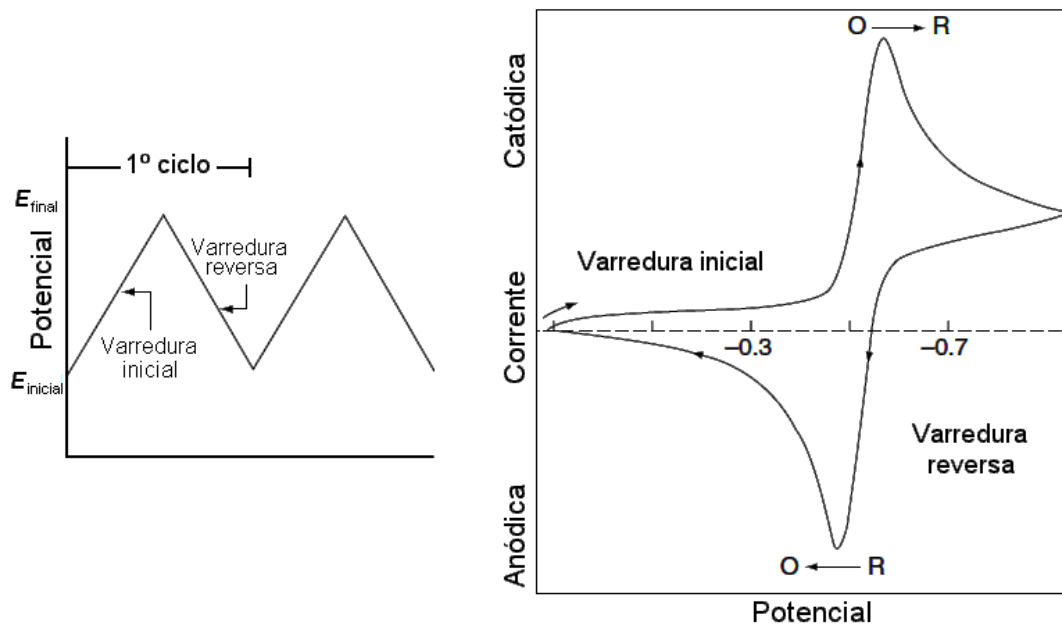


Figura 20. Figura representando o sinal de excitação utilizado na voltametria cíclica e o respectivo voltamograma cíclico para um sistema reversível. Figura adaptada da referência 28.

#### 4.3.1.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A impedância ( $Z$ ) de um sistema é geralmente determinada pela aplicação de uma perturbação de potencial de pequena amplitude e medição da corrente resultante. A corrente medida tem um comportamento senoidal, como resultado da aplicação de um potencial senoidal ao sistema. Por definição, a impedância ( $Z$ ) é o quociente entre o potencial e a corrente medida, ambos como função do tempo<sup>79,83</sup>:

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \sin(2\Pi f t)}{I_0 \sin(2\Pi f t + \phi)} \quad (4)$$

onde  $V_0$  e  $I_0$  são os sinais máximos de potencial e corrente,  $f$  é a frequência,  $t$  o tempo e  $\phi$  o deslocamento de fase entre o potencial e a corrente<sup>83</sup>. A impedância é um valor complexo, pois a corrente pode diferir, não apenas em amplitude, mas também em um ângulo de fase com o potencial senoidal aplicado. Portanto, seu valor pode ser descrito pelo módulo de  $Z$ ,  $|Z|$ , e deslocamento de fase,  $\phi$ , ou



alternativamente pela parte real,  $Z'$ , e parte imaginária,  $Z''$ . A Figura 21 ilustra essas afirmações<sup>83</sup>.

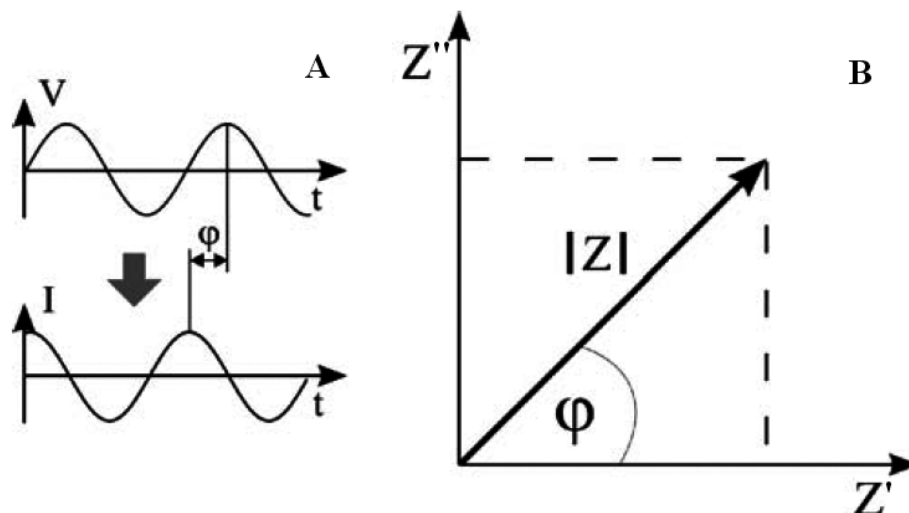


Figura 21. A) Ilustração representando o deslocamento de fase entre o potencial aplicado e a corrente medida. B) Diagrama de fasores do módulo de  $Z$ , mostrando suas componentes real (resistiva) e imaginária (capacitiva). Adaptado da referência 83.

A representação gráfica dos resultados de impedância é mais comumente realizada empregando-se um diagrama de Nyquist (representação da componente imaginária da impedância,  $Z''$ , *versus* sua componente real,  $Z'$ , ou diagramas de Bode (representação do logaritmo do módulo da impedância e ângulo de fase *versus* o logaritmo da frequência –  $\log |Z|$  e  $\phi \times \log f$ ). O diagrama de Nyquist fornece informações sobre a natureza dos elementos que constituem a impedância total do sistema<sup>79,83</sup>, e por sua vez, o diagrama de Bode fornece informações complementares às obtidas com os diagramas de Nyquist.

A partir desses gráficos dos espectros de impedância, é possível avaliar processos como transporte de carga, condutividade do material, capacitância redox e de dupla camada, bem como processos difusionais<sup>79,83</sup>. A análise do espectro geralmente é feita usando um circuito equivalente (CE). Esse circuito, que consiste basicamente de resistências e capacitâncias, representa diferentes propriedades físico-químicas do sistema sob investigação. O CE deve conter, pelo menos, componentes para representar<sup>84</sup>:

- a dupla camada: um capacitor ( $C_d$ );
- a impedância do processo faradaico,  $Z_f$ ;
- a resistência não compensada,  $R_{\Omega}$ , que é a resistência da solução entre os eletrodos de trabalho e de referência.

Por sua vez, a impedância  $Z_f$  pode ser subdividida em dois modos equivalentes:

- subdivisão em uma resistência,  $R_s$ , em série com uma pseudo-capacitância,  $C_s$ ;
- subdivisão em uma resistência medindo a resistência de transferência de carga,  $R_{tc}$ , e uma impedância que mede a dificuldade de transporte de massa das espécies eletroativas, chamada impedância de Warburg,  $Z_w$ .

Uma interface eletrodo-solução pode ser comparada a uma associação em paralelo de um resistor ( $R_{tc}$ ) com um capacitor ( $C_d$ ), devido à contribuição de processos faradaicos e capacitivos. O efeito resistivo da solução sobre a migração dos íons é descrito pela resistência de solução,  $R_{\Omega}$ . O elemento da impedância de Warburg deve ser incluído em sistemas que apresentam efeitos significativos da impedância à transferência de massa<sup>79</sup>.

Um circuito equivalente típico é o circuito de Randles, que constitui-se de uma resistência de solução, uma resistência à transferência de carga, a capacitância da dupla camada e a impedância de Warburg. Uma ilustração esquemática desse circuito e o diagrama de Nyquist correspondente são apresentados na Figura 22<sup>83</sup>.

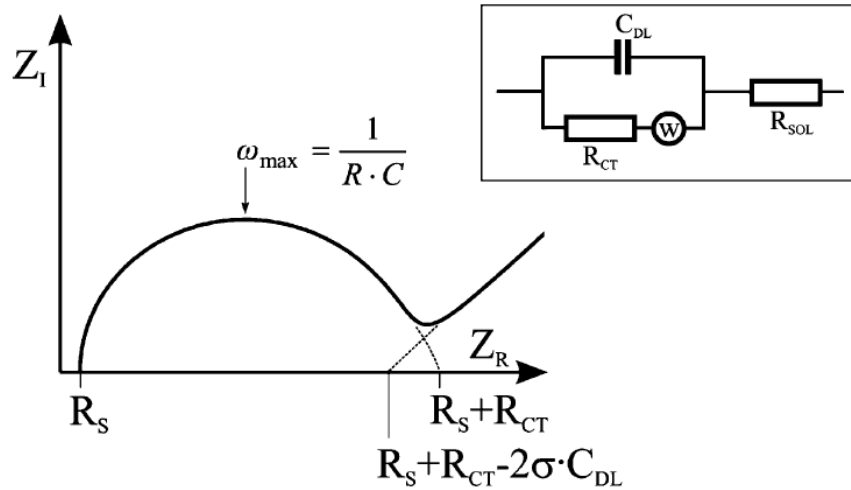


Figura 22. Circuito equivalente de Randles e gráfico de impedância no plano complexo de um sistema eletroquímico simples. Fonte: LISDAT e SCHÄFER (2008, p. 1557)<sup>83</sup>.

Pode-se mostrar que as componentes real ( $Z'$ ) e imaginária ( $Z''$ ) da impedância do sistema da Figura 22 são<sup>79,84</sup>:

$$Z' = R_{\Omega} + \frac{R_{tc}}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{tc}^2} \quad (5)$$

$$Z'' = \frac{\omega C_d R_{tc}^2}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{tc}^2} \quad (6)$$

Simplificando essas equações, pela eliminação da frequência, obtém-se<sup>79,84</sup>:

$$\left(Z' - R_{\Omega} - \frac{R_{tc}}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R_{tc}}{2}\right)^2 \quad (7)$$

Esta última expressão é a equação de um círculo de raio  $R_{tc}/2$ , com intersecção no eixo  $Z'$  em  $R_{\Omega}$  ( $f \rightarrow \infty$ ) e em  $R_{\Omega} + R_{tc}$  ( $f \rightarrow 0$ ). Ao avaliar esse

comportamento, é possível inferir informações sobre a resistência da solução na região de altas frequências e resistência à transferência de carga na região de baixas frequências.

#### **4.3.2 Caracterização eletroquímica dos materiais**

As Figuras 23 e 24 apresentam os voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de carbono contendo o material SiCe na presença dos eletrólitos HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> (Figura 23 A), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup> (Figura 23 B), KCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> (Figura 24 A) e KOH 0,5 mol.L<sup>-1</sup> (Figura 24 B), no intervalo de potencial entre -0,6 e 1,2 V (vs ECS), obtidos com uma velocidade de varredura igual a 50 mV.s<sup>-1</sup>. Apenas o 1º e o 20º ciclo foram inseridos nos gráficos a fim de se mostrar as mudanças que ocorrem durante os sucessivos ciclos de varredura de potenciais. O sentido do início da ciclagem é mostrado pelas setas.

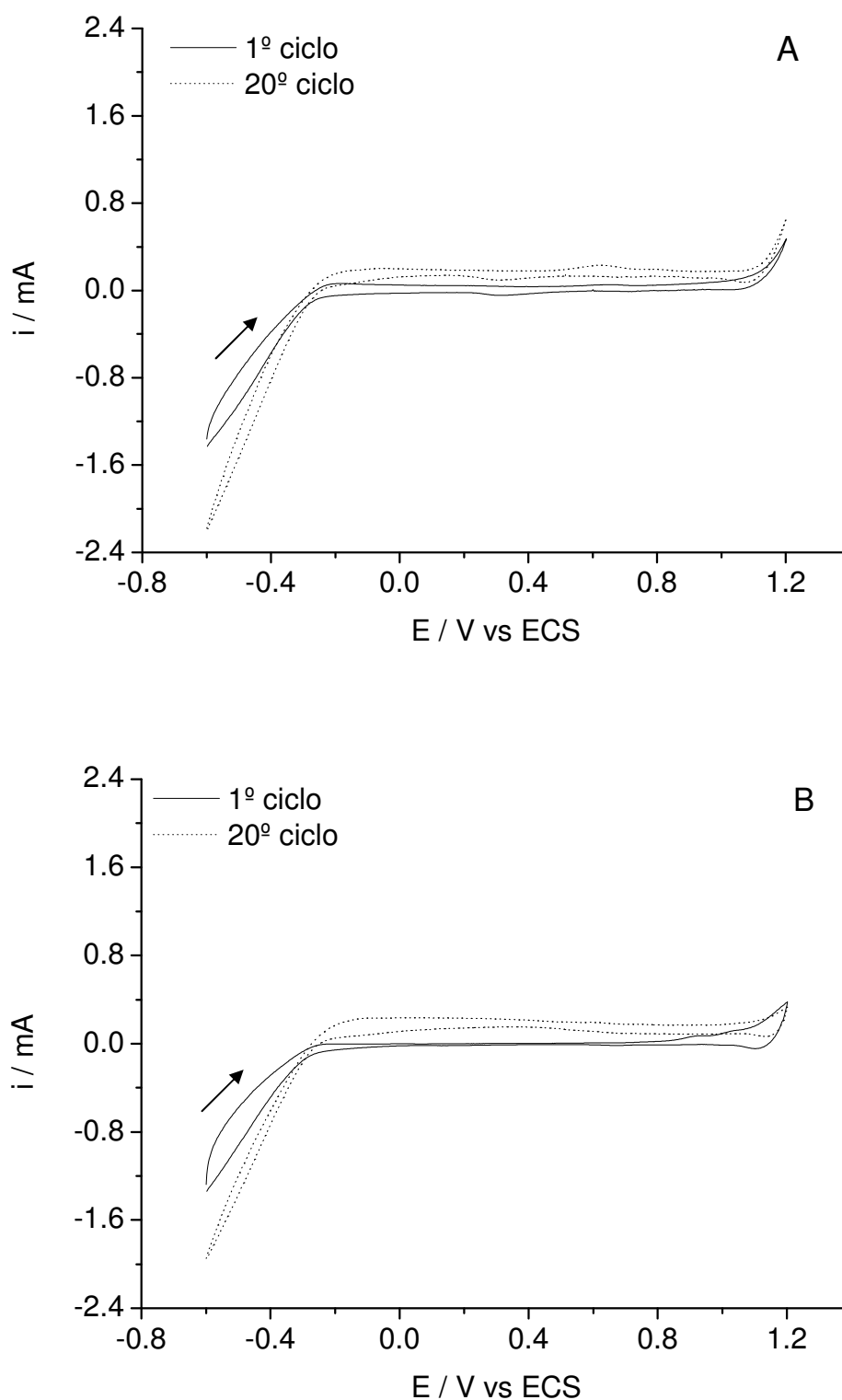
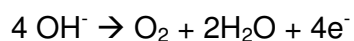


Figura 23. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de carbono contendo o material SiCe, no intervalo de potenciais -0,6V a 1,2 V e 50  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . (A) Eletrólito HCl 0,5  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . (B) Eletrólito  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Como pode ser observado pelos voltamogramas representados na Figura 23 A (eletrólito HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup>) e B (eletrólito H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup>), no intervalo entre -0,2 e 1,0 V há uma mudança na corrente do 1º ciclo e do 20º ciclo. Esse fato está relacionado com a presença de óxido de cério em eletrólitos fortemente ácidos<sup>104</sup>, o que causa um rearranjo constante de cargas na dupla camada elétrica, ocasionando a mudança observada no perfil dos voltamogramas da Figura 23 A e B. Esses resultados evidenciam mais uma vez a presença de Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no material.

A Figura 24 A mostra o voltamograma cíclico do material, realizado em KCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, no qual se pode observar que a principal mudança ocorrida, situa-se entre 0,8 e 1,1 V. A ampliação da escala nesse intervalo de potencial evidencia a presença de sinais de oxidação e redução bem definidos, que serão posteriormente interpretados. Por fim, o voltamograma da Figura 24 B, realizado em KOH 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, apresenta uma mudança expressiva na corrente em potenciais mais altos à medida que sucessivos ciclos vão sendo realizados, devido a ocorrência da reação de desprendimento de oxigênio (Equação 9):



*Equação 9*

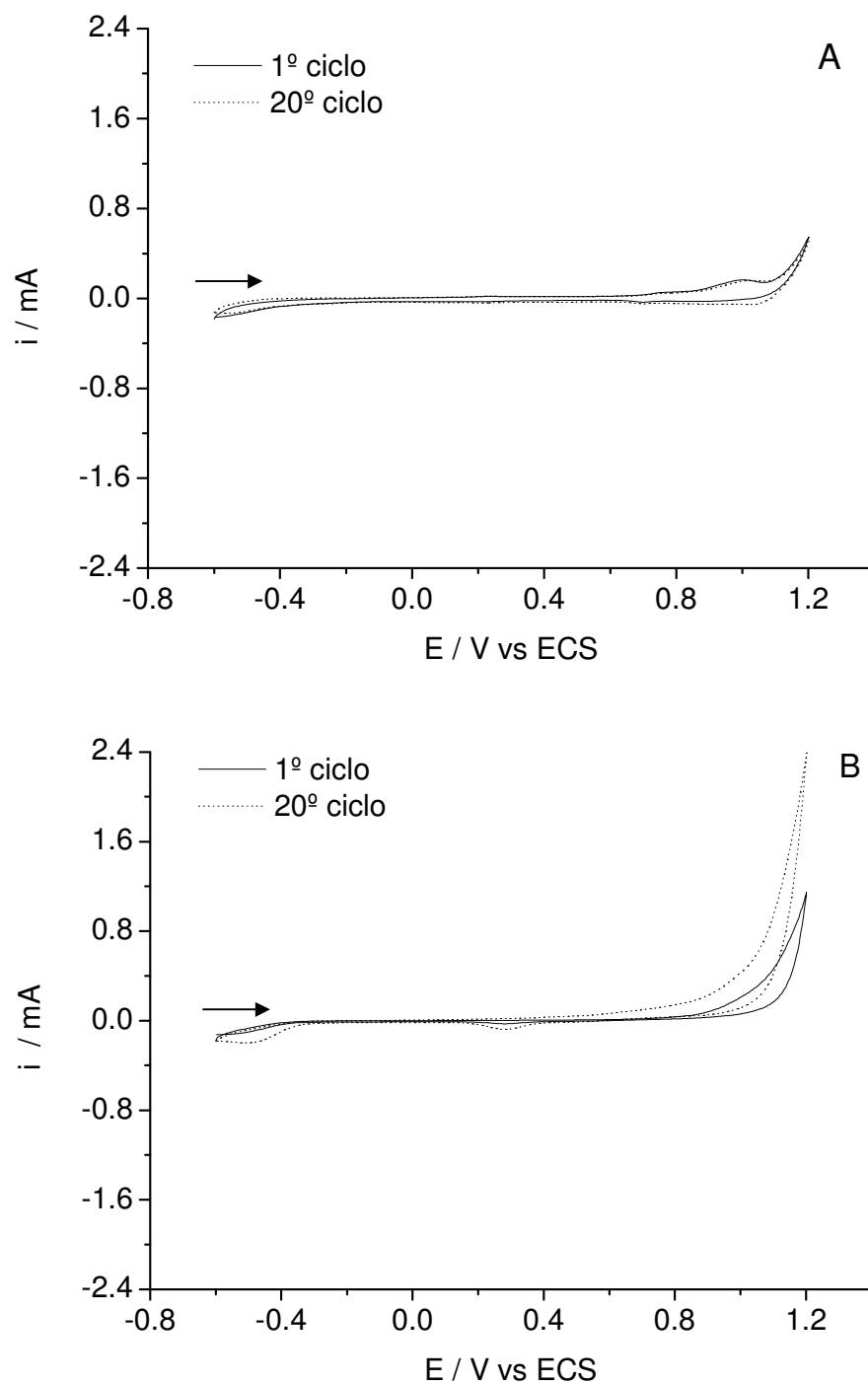


Figura 24. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de carbono contendo o material SiCe, no intervalo de potenciais -0,6V a 1,2 V e 50  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . (A) Eletrólito KCl 0,5  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . (B) Eletrólito KOH 0,5  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Com base nesses resultados, soluções de cloreto de potássio foram empregadas em estudos posteriores, pois se verificou a maior estabilidade do eletrodo na presença desse eletrólito suporte.

A Figura 25 apresenta voltamogramas cíclicos em KCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> para o eletrodo pasta de carbono contendo o material SiCe em diferentes intervalos de potencial. A Figura 25 B é uma ampliação da Figura 24 A.

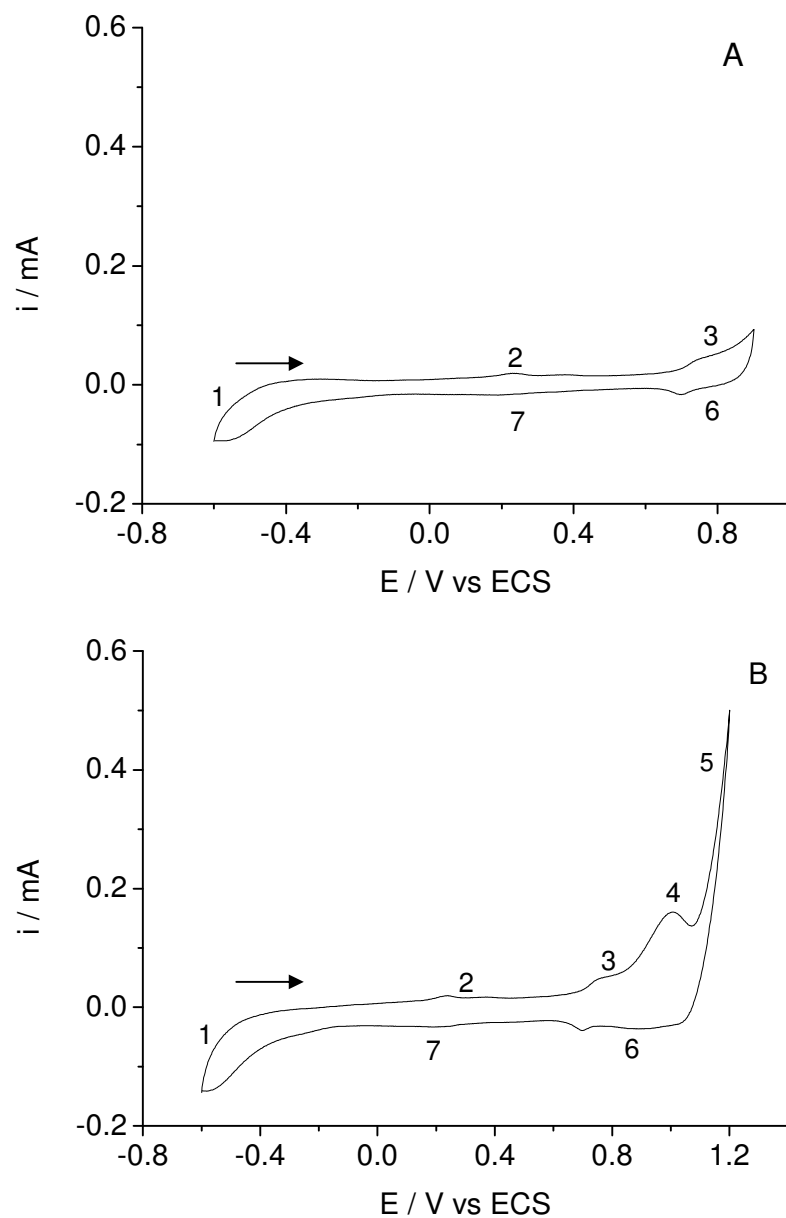


Figura 25. Avaliação dos processos redox em diferentes intervalos de potencial para o eletrodo de pasta de carbono contendo o material SiCe: A) -0,6 V a 0,9 V e B) -0,6 V a 1,2 V. As regiões nos voltamogramas identificadas pelos números encontram-se identificados no texto. Eletrólito KCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, velocidade de varredura igual a 50 mV.s<sup>-1</sup>.



Como pode ser observado nos voltamogramas A e B da Figura 25, dois intervalos de potencial foram analisados, com o intuito de se verificar se há processos redox ocorrendo com o material e em quais potenciais isto ocorre. Os números presentes nos voltamogramas cíclicos servem para a melhor identificação de cada região, que podem assim ser interpretados:

1 – região de potenciais mais negativos. A corrente gerada é devido à reação de redução da água, com a conseqüente evolução de  $H_2$ .

2 – região onde se observa a chamada corrente residual. Essa corrente é devido à atração e repulsão entre os íons em solução e os elétrons no eletrodo (corrente capacitiva) e à oxidação de traços de impurezas que podem estar presentes na solução do branco, tais como pequenas quantidades de oxigênio dissolvido e impurezas presentes na água destilada ou no sal usado como eletrólito suporte<sup>68</sup>. Um pequeno sinal adicional pode também ser observado, o qual atribuímos a alguma reação redox ocorrida no material SiCe.

3 – potencial suficiente para causar a oxidação  $Ce^{+3}/Ce^{+4}$ .<sup>61-64</sup>

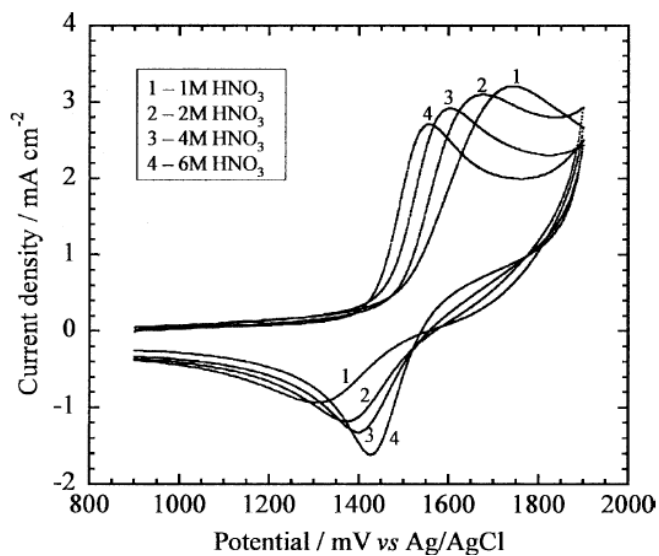
4 – continuação do processo de oxidação  $Ce^{+3}/Ce^{+4}$ . Pode ser visualizado um sinal bastante intenso, devido à maior energia aplicada.

5 – região de potenciais mais positivos. O aumento de corrente é devido à reação de oxidação da água, com a conseqüente evolução de  $O_2$ .

6 – reação de redução  $Ce^{+4}/Ce^{+3}$ .<sup>61-64</sup>

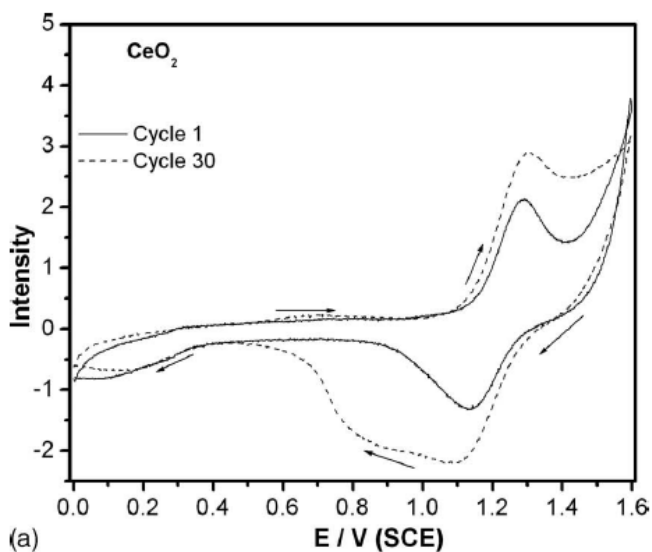
7 – região intermediária, entre 0,6 V e -0,4 V. Interpretação análoga ao discutido em 2.

O intervalo de potencial apresentado na Figura 25 B traz informações interessantes sobre o material SiCe, ao compararmos os potenciais de oxidação e redução referentes ao par  $Ce^{+3}/Ce^{+4}$  com os resultados encontrados na literatura<sup>61-64</sup>. Para comparação, são mostrados na Figura 26 os voltamogramas obtidos por dois grupos de pesquisadores:



**A**

Fonte: WEI *et al* (2005, p. 562)<sup>62</sup>.



**B**

Fonte: SHARMA e HEGDE (2009, p. 114706-2)<sup>63</sup>.

Figura 26. Voltamogramas cíclicos obtidos por dois grupos de pesquisa<sup>62,63</sup>, nos quais pode-se observar o processo de oxidação e redução dos compostos de cério. A) íons Ce<sup>3+</sup> presentes em diferentes concentrações de HNO<sub>3</sub>. B) CeO<sub>2</sub> empregado em um eletrodo de pasta de carbono.

No caso representado na Figura 26 A, os pesquisadores estavam avaliando o efeito da concentração do eletrólito suporte (ácido nítrico ou sulfúrico) na eletro-oxidação de  $Ce^{+3}$ . Voltamogramas semelhantes podem ser encontrados nos trabalhos das referências 61 e 64. Na Figura 26 B, Sharma e Hegde<sup>63</sup> obtiveram um voltamograma cíclico do  $CeO_2$  (constituente de um eletrodo de pasta de carbono). Os resultados nesses trabalhos mostram picos de oxidação dos íons cério entre 1,2 V e 1,8 V e de redução em potenciais entre 1,1 V a 1,4 V. Esses picos podem ser também observados na Figura 25 A e B, representados pelos números 4 e 6. Há uma diferença bastante expressiva nos valores de potenciais de oxidação (1,0 V, Figura 25 B) e redução (0,7 V, melhor visualizado na Figura 25 A) do cério, quando imobilizado em uma matriz sol-gel e empregando-se uma solução de KCl como eletrólito suporte. Essa característica é vantajosa, pois a redução do potencial de oxidação e redução de um material empregado como eletrodo traz um ganho na especificidade de reações de eletrocatalise, quando empregados com fins analíticos<sup>11</sup>. Isso se deve pelo fato de que em potenciais menores, há menor probabilidade de se causar a oxidação de interferentes, favorecendo a determinação do analito de interesse.

De acordo com Sharma e Hegde<sup>63</sup>, os voltamogramas cíclicos de eletrodos de pasta de carbono contendo  $CeO_2$  em  $H_2SO_4$  possuem o comportamento característico da Figura 26 B. Por isso, o voltamograma cíclico da Figura 27 foi realizado em  $H_2SO_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  no intervalo de potencial entre -0,6 V e 1,5 V, a fim de se verificar a presença de  $CeO_2$  no material.

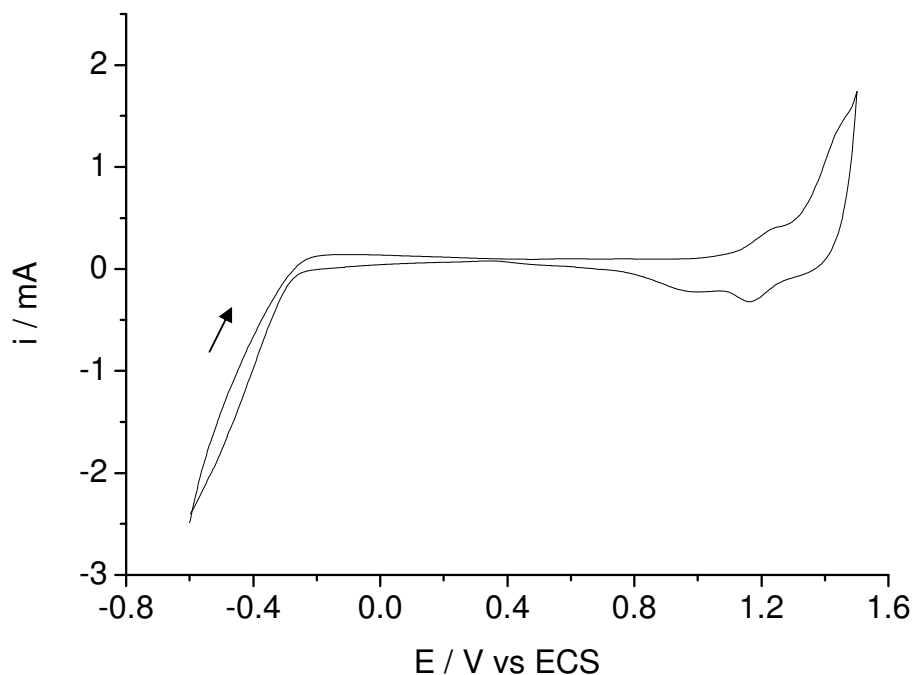


Figura 27. Voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de carbono contendo o material SiCe, no intervalo de potencial -0,6V a 1,5 V, velocidade de varredura igual a  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , eletrólito  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

De acordo com a Figura 27, a região situada entre 0,8 V e 1,3 V apresenta picos de oxidação e redução semelhantes aos da Figura 26 B, confirmando a presença de  $\text{CeO}_2$  no material SiCe. É importante ressaltar que no intervalo de potencial entre -0,6 V e 1,5 V o eletrodo não suporta a realização de muitos ciclos voltamétricos, e por isso esse intervalo foi usado apenas nesse experimento.

Dessa forma, os resultados obtidos por voltametria cíclica permitiram uma avaliação qualitativa do material, mostrando a existência dos óxidos de cério nos estados de oxidação (+III) e (+IV), e comprovando os resultados obtidos por XPS.

Na Figura 25 A, o intervalo de potencial foi de -0,6 V a 0,9 V, dentro do qual se observa um pico referente ao início da oxidação do  $\text{Ce}^{+3}$  (representado pelo número 3) e um pico de redução (número 6). Esse intervalo foi selecionado para estudos de oxidação de nitrito, uma vez que é suficiente para a ocorrência dos processos de oxirredução dos íons cério.

A resposta voltamétrica do eletrodo SiCe foi também avaliada por voltametria cíclica variando-se a velocidade de varredura, utilizando solução de  $K_3[Fe(CN)_6]$   $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  em KCl  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Os resultados são apresentados na Figura 28.

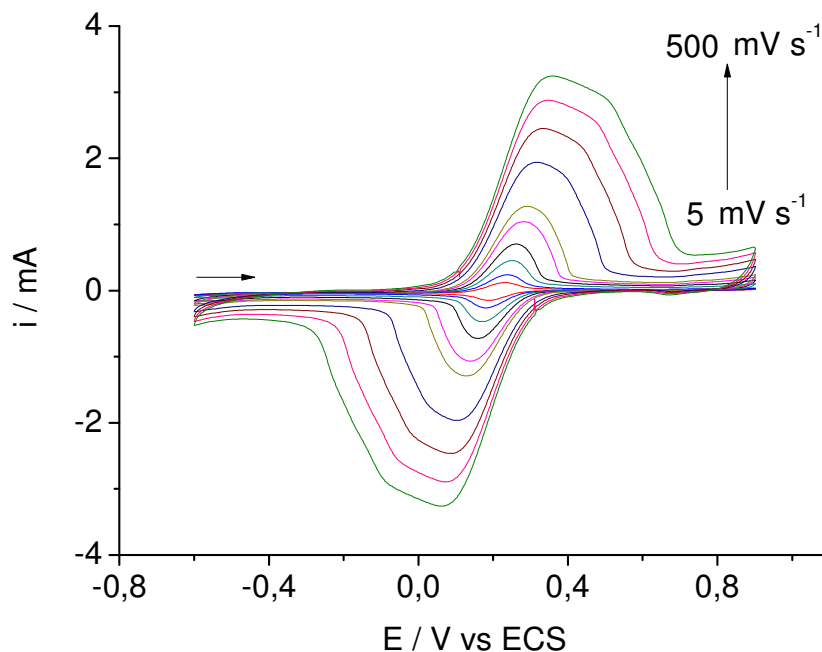


Figura 28. Voltamogramas cíclicos do eletrodo SiCe em meio contendo KCl  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de  $K_3[Fe(CN)_6]$ , em diferentes velocidades de varredura: 5, 10, 25, 50, 75, 100, 200, 300, 400 e  $500 \text{ mV.s}^{-1}$ .

O processo redox que ocorre no eletrodo de trabalho quando se utiliza o sistema ferri/ferrocianeto de potássio como molécula-sonda pode ser equacionado como a seguir:



A parte inicial do voltamograma cíclico na Figura 28, começando em  $-0,6 \text{ V}$ , exibe uma onda anódica, com um máximo entre  $0,2$  e  $0,4 \text{ V}$  dependendo da velocidade de varredura. Após o máximo de corrente, ocorre uma diminuição da mesma à medida que o potencial aumenta. Isso ocorre devido ao consumo das

espécies eletroativas na interface eletrodo/solução, e a difusão da solução original é lenta para repor o analito próximo do eletrodo. Após atingir o potencial de inversão, isto é, o potencial onde a direção de varredura de potencial é invertida, o produto oxidado próximo ao eletrodo é reduzido, dando origem a uma onda catódica. À medida que o produto da redução é consumido, a corrente catódica tende para o seu valor inicial em -0,6 V.

De acordo com o gráfico apresentado na Figura 29, os valores de corrente de pico (oxidação e redução) são diretamente proporcionais à raiz quadrada da velocidade de varredura, indicando um processo redox controlado por difusão<sup>28,67</sup>. É importante notar que o ajuste das retas foi feito separando-se o intervalo de velocidades de varredura estudado. As retas representadas pelos números 1 e 3 correspondem às velocidades de 5, 10, 25 e 50  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; e as retas 2 e 4 correspondem às velocidades de 75, 100, 200, 300, 400 e 500  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . A observação dos voltamogramas da Figura 28 mostra uma distorção nos picos de oxidação e redução, que se torna bastante evidente em maiores velocidades de varredura. Isso justifica o método de ajuste das retas da Figura 29.

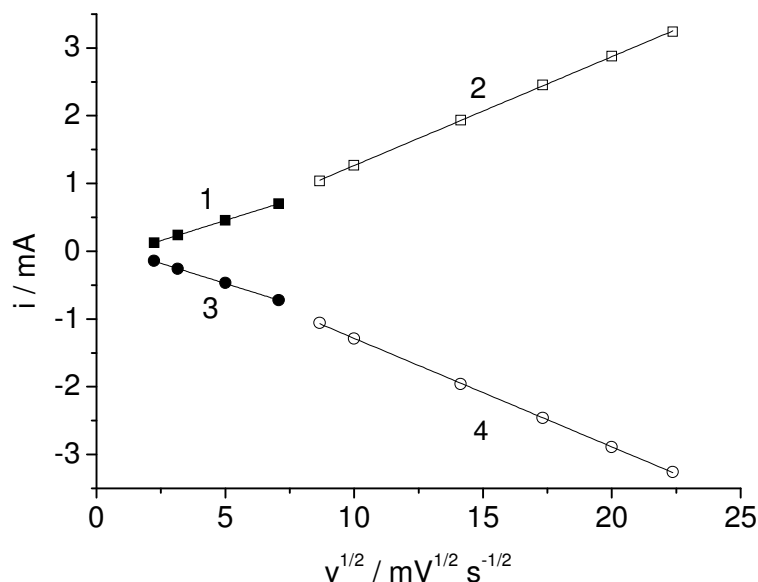


Figura 29. Gráfico dos valores de corrente de pico de oxidação e redução *versus* raiz quadrada da velocidade de varredura. 1) e 2), correntes anódicas (5 – 500  $\text{mV s}^{-1}$ ); 3) e 4), correntes catódicas (5 – 500  $\text{mV s}^{-1}$ ).

Pode ser visto na Figura 29 que há uma diferença de inclinação entre cada curva. Os valores do termo angular ( $a$ ) da reta ajustada, mostrados na Tabela 4, confirmam essa observação:

Tabela 4. Parâmetros das retas ajustadas.

| Curva | a                | b         | R <sup>2</sup> |
|-------|------------------|-----------|----------------|
| 1     | <b>1,19E-04</b>  | -1,42E-04 | 0,9999         |
| 2     | <b>1,61E-04</b>  | -3,43E-04 | 0,9999         |
| 3     | <b>-1,19E-04</b> | 1,19E-04  | 0,9996         |
| 4     | <b>-1,60E-04</b> | 3,17E-04  | 0,9999         |

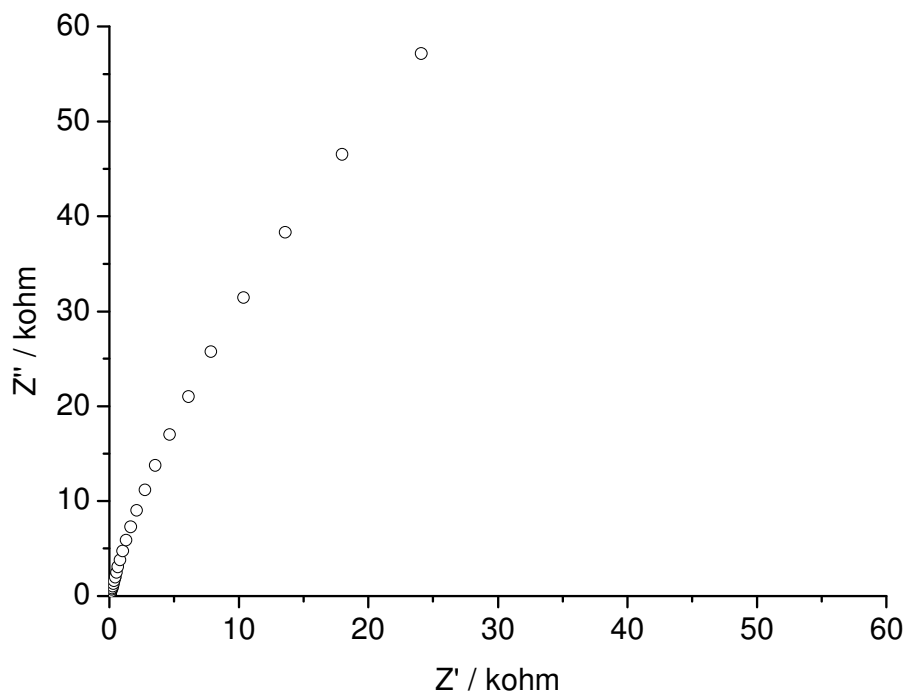
Equação da forma  $y = ax + b$ .

A presença de dois processos difusionais, evidenciados pela Figura 28 e confirmados pela Tabela 4 devem estar relacionados à estrutura do material, sendo que, provavelmente, em menores velocidades de varredura esse processo esteja relacionado diretamente à movimentação dos contra-íons nos poros do eletrodo para manter a eletroneutralidade do sistema<sup>11,67</sup>. Esse processo difusional é possível pelo fato de o material SiCe ter grande área superficial e ser microporoso. O segundo processo difusional deve estar relacionado à difusão do ferro/ferricianeto até a superfície do eletrodo para sofrer uma reação redox. A distorção visualizada nos voltamogramas da Figura 28 em velocidades de varredura maiores que  $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , causa um aumento na separação dos potenciais de pico com o aumento da velocidade de varredura, indicando um efeito decorrente da cinética de transferência de carga.<sup>67</sup>

### 4.3.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica foi empregada para determinar as características condutoras do material SiCe. Essa técnica tem sido amplamente usada para a investigação de processos de transferência de carga em materiais condutores<sup>25,80-82</sup>. No presente trabalho, a EIE foi realizada para determinar a resistência de transferência de carga ( $R_{tc}$ ) e para simular um circuito equivalente para o sistema.

A Figura 30 apresenta os gráficos do espectro de impedância no plano complexo (diagrama de Nyquist) e o diagrama de Bode do eletrodo de pasta de carbono contendo o material SiCe em uma solução de KCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, no intervalo de freqüências de 100 kHz a 5 mHz.



**A**

(continua)



(continuação)

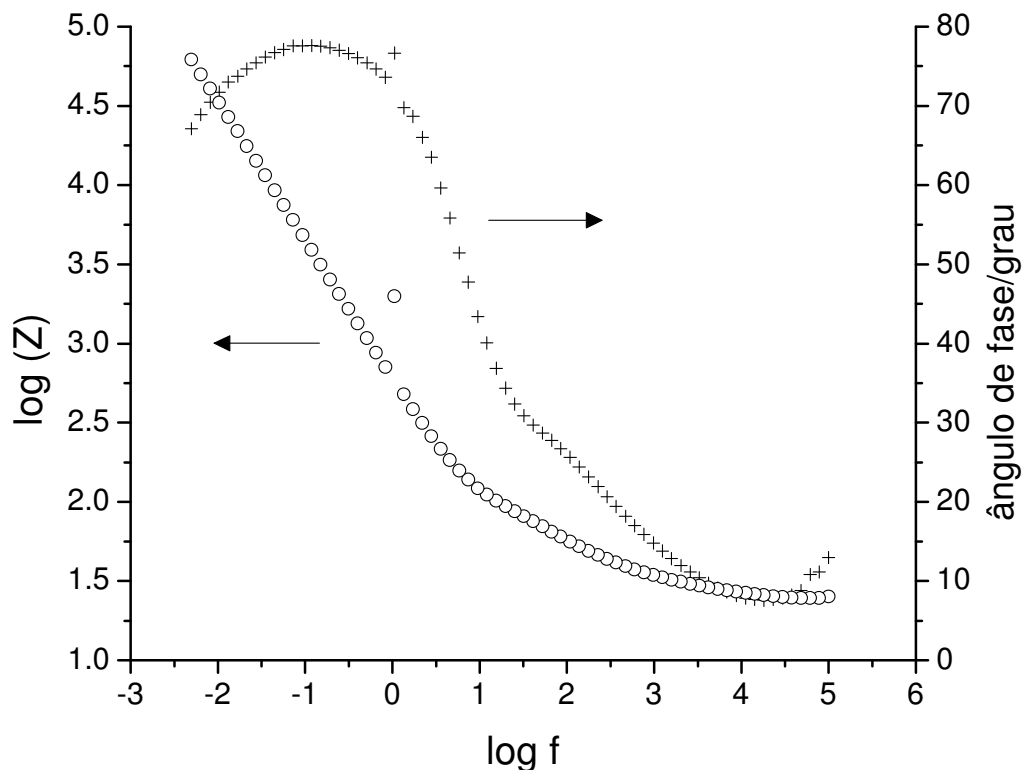
**B**

Figura 30. Diagrama de Nyquist (A) e Diagrama de Bode (B) do eletrodo de pasta de carbono contendo o material SiCe em KCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. Potencial de circuito aberto igual a 0,198 V vs ECS.

O resultado obtido é bastante semelhante ao resultado de Marafon e colaboradores<sup>80</sup>. Segundo esses autores, o espectro obtido é característico de sistemas que possuem uma constante de tempo em baixas frequências, com um ângulo de fase em torno de 75°, o que indica um comportamento capacitivo<sup>80</sup>. Entretanto, essa explicação pode ser complementada com o trabalho de Arenas *et al*<sup>81</sup>, no qual os autores afirmam existir também uma constante de tempo em frequências intermediárias (ângulo de fase entre 25° e 30°), relacionada a processos difusionais. No caso do material SiCe, essa constante de tempo não é tão evidente, mas pode ser visualizada entre 10 Hz e 300 Hz.

A Figura 31 mostra o diagrama de Bode com os dados experimentais e a simulação do circuito equivalente (CE). De acordo com o CE proposto (inserido na

Figura 31),  $R_s$  representa a resistência da solução,  $C_1$  a capacitância da dupla camada e  $R_1$  a resistência de polarização. A impedância à transferência de massa, conhecida como impedância de Warburg,  $W$ , foi incluída no CE a fim de considerar os processos difusionais que ocorrem no sistema.

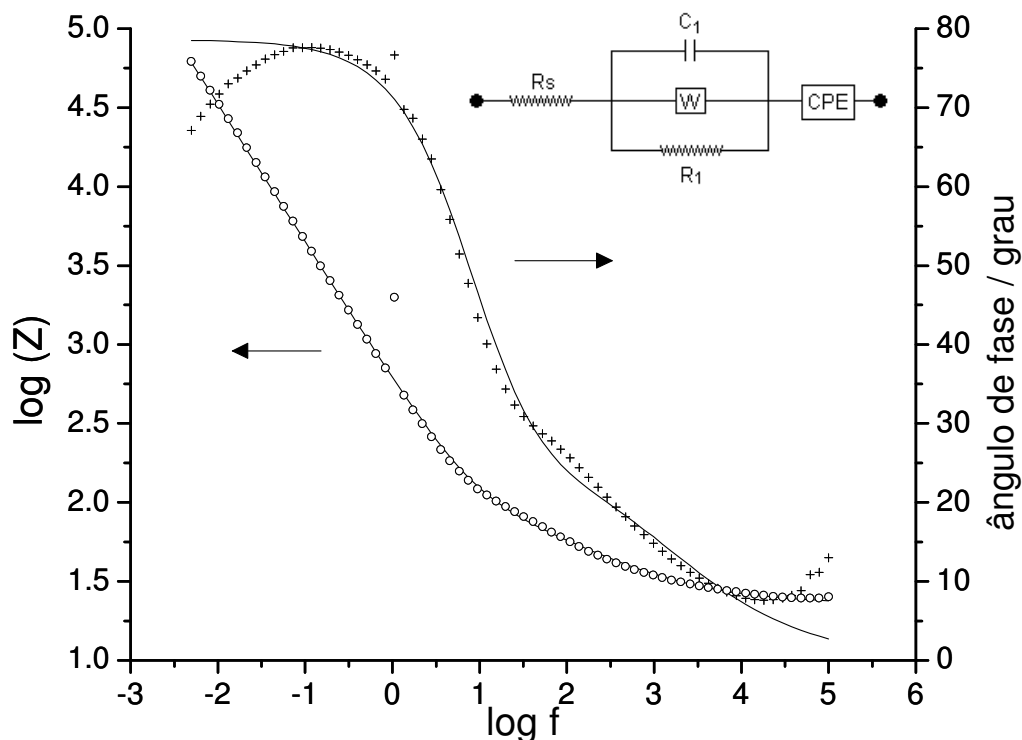


Figura 31. Diagrama de Bode com os dados experimentais ( $\circ$  e  $+$ ) simulados ( $—$ ) para o eletrodo SiCe em KCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. Potencial de circuito aberto igual a 0,198 V vs ECS. O circuito equivalente encontra-se inserido.

O desvio do comportamento capacitivo ideal em eletrodos sólidos está fortemente relacionado ao estado da superfície do eletrodo, por exemplo, a rugosidade, grau de cristalinidade e também a adsorção de íons. Esses desvios do comportamento capacitivo ideal podem ser representados pelo chamado “elemento de fase constante”, CPE. A impedância desse elemento possui a propriedade de seu ângulo de fase ser independente da frequência<sup>85</sup>. Os dados simulados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Valores dos componentes elétricos do circuito equivalente.

| Elemento | $R_s$ / ohm | $C_1$ / pF | $R_1$ / ohm | $W$ / ohm <sup>-1</sup> | $Q$ / F               | $n$  |
|----------|-------------|------------|-------------|-------------------------|-----------------------|------|
| Valor    | 22,68       | 1,00       | 63,4        | $0,78 \times 10^{-3}$   | $0,34 \times 10^{-3}$ | 0,87 |

A Figura 32 (A) apresenta o diagrama de Nyquist dos resultados obtidos com o eletrodo de pasta de carbono contendo o material SiCe em uma solução de KCl  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  no intervalo de frequência entre 100 kHz e 5 mHz. O gráfico inserido na Figura 32 (B) é uma ampliação da região de altas frequências. A resistência de transferência de carga foi determinada através da intersecção do semicírculo com o eixo real do diagrama de Nyquist, no intervalo de frequência entre 100 kHz e 32 Hz.

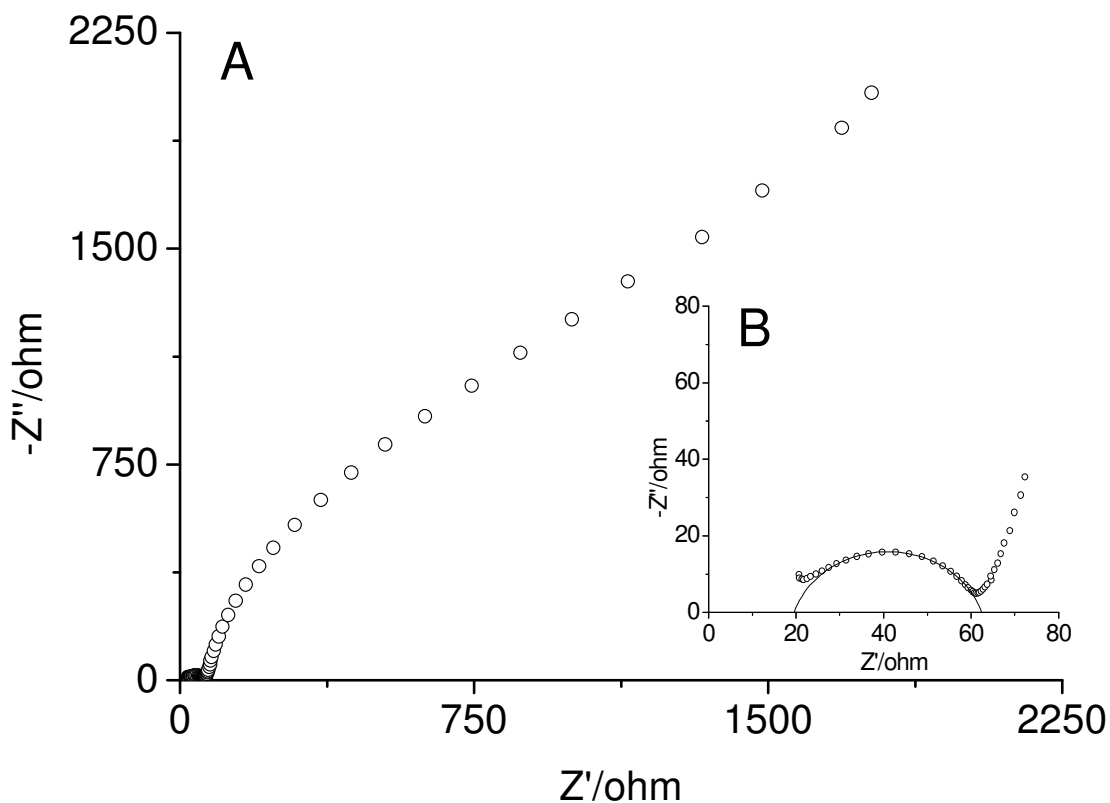


Figura 32. (A) Diagrama de Nyquist para o eletrodo SiCe em KCl  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , no intervalo de frequência entre 100 kHz e 5 mHz. (B) Região de altas frequências (100 kHz a 32 Hz) e simulação do semicírculo. Potencial aplicado: 0,245 V vs ECS.

Os valores determinados para a resistência da solução e resistência de polarização foram, respectivamente,  $R_{\Omega} = 19,53$  ohm e  $R_p = 62,4$  ohm. Esses valores estão em boa concordância com os resultados encontrados na simulação do circuito equivalente (Tabela 5). O valor da resistência de transferência de carga,  $R_{tc}$ , onde  $R_{tc} = R_p - R_{\Omega} = 42,87$  ohm é relativamente baixo<sup>25,80</sup>, o que favorece as reações de oxidação ou redução.

## 5 APLICAÇÕES DO MATERIAL SiCe

### 5.1 ESTUDO DA ELETRO-OXIDAÇÃO DE NITRITO EMPREGANDO VOLTAMETRIA CÍCLICA

O íon nitrito é um importante aditivo alimentar utilizado como conservante de alimentos industrializados, especialmente produtos cárneos. Na natureza, esse composto pode ser encontrado em águas contaminadas por resíduos industriais, fertilizantes agrícolas e efluentes urbanos<sup>89</sup>. A ingestão de nitrito pode acarretar a doença conhecida como metemoglobinemia, caracterizada pela oxidação da hemoglobina do sangue e conseqüente redução do transporte de oxigênio pelo sangue<sup>89-93</sup>. Outro problema relacionado à ingestão de nitrito é a formação de nitrosaminas, compostos reconhecidamente prejudiciais à saúde<sup>89,94-96</sup>. Por isso, há o interesse pelo desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação dos teores de nitrito tanto em amostras alimentícias quanto ambientais. Como exemplo, esses métodos incluem espectrofotometria em batelada<sup>97</sup> e em fluxo<sup>91</sup>, cromatografia<sup>98</sup>, eletroforese capilar<sup>58</sup> e métodos eletroanalíticos<sup>59,69,70,90,94-96</sup>.

Em relação aos métodos eletroanalíticos, observa-se como regra geral a necessidade de modificação da superfície do eletrodo a fim de se reduzir a sobretensão necessária para a ocorrência da reação de transferência de elétrons. Eletrodos modificados com porfirinas<sup>60,69</sup> e ftalocianinas<sup>70</sup> tem sido amplamente utilizados devido o aumento na seletividade das reações eletroquímicas.

No estudo da oxidação eletrocatalítica de nitrito por meio de voltametria cíclica, os resultados de Arguello e colaboradores<sup>70</sup> mostram que o eletrodo carbono cerâmico contendo ftalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada apresenta um aumento na corrente de oxidação no potencial de 0,84V vs ECS, com o aumento da concentração de nitrito na célula eletroquímica. A Figura 33, retirada da referência 70, ilustra o resultado obtido por esses autores. Um voltamograma cíclico com perfil semelhante foi obtido por Cardoso e Gushikem<sup>69</sup>, empregando um eletrodo de pasta de carbono modificado com porfirina de cobalto (II) adsorvida sobre SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/fosfato. Nesse caso, a leitura é feita em 0,72 V vs ECS.

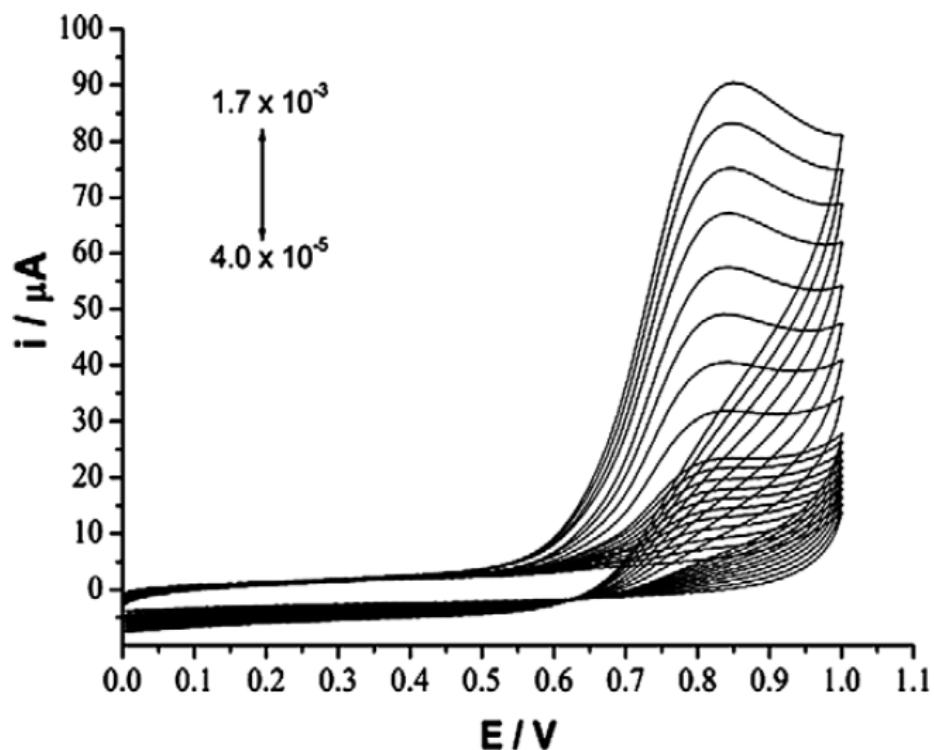


Figura 33. Voltamogramas cíclicos obtidos por Arguello *et al* empregando um eletrodo de pasta de carbono contendo ftalocianina de cobalto (II) para oxidação de nitrito. Fonte: ARGUELLO *et al.* (2008, p. 51)<sup>70</sup>.

Para avaliação da atividade eletrocatalítica do eletrodo de pasta de carbono contendo SiCe na oxidação de nitrito, foram feitos experimentos de voltametria cíclica com concentrações crescentes desse analito. Na Figura 34 pode ser visualizado que o aumento da concentração de  $\text{NaNO}_2$  na cela eletroquímica causa um aumento na corrente de oxidação dos voltamogramas cíclicos em 0,76 V (*versus* ECS).

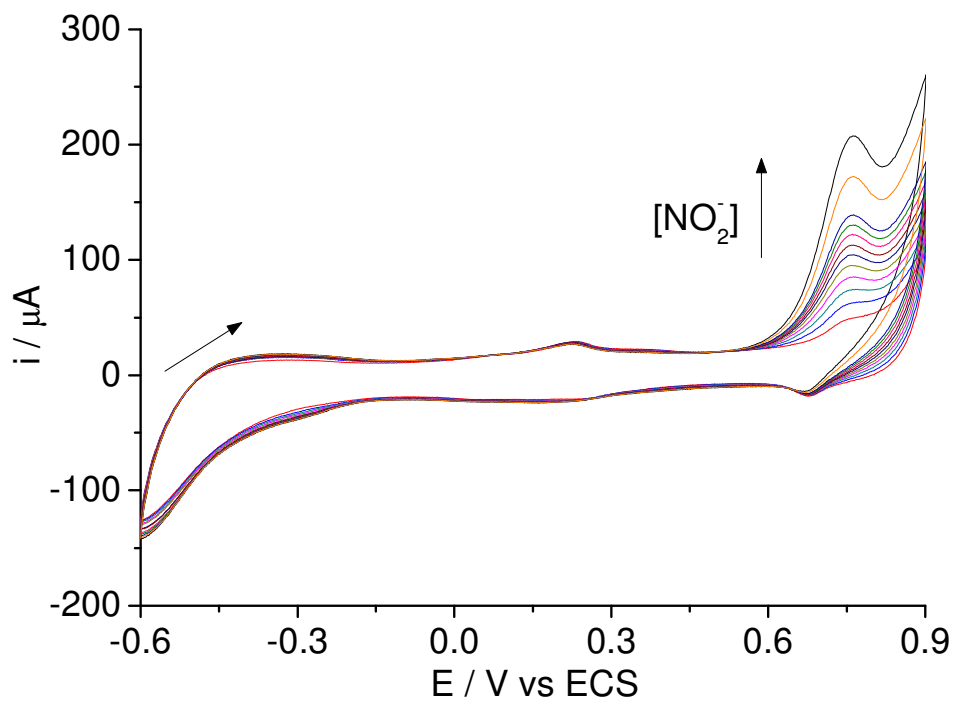


Figura 34. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de carbono contendo o material SiCe em KCl  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  na presença de  $\text{NaNO}_2$ . Velocidade de varredura igual a  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ . Concentrações entre zero (branco) e  $2,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de nitrito.

Esse estudo foi realizado três vezes, em três dias distintos, sendo que a preparação das soluções e confecção do eletrodo de pasta de carbono contendo SiCe foi realizada imediatamente antes da leitura. Esse procedimento foi adotado a fim de se verificar a reprodutibilidade das medidas efetuadas. A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos em cada dia de análise.

Tabela 6. Resultados da corrente de pico anódica obtidos por voltametria cíclica para oxidação de nitrito em 0,76 V vs ECS, realizados em dias diferentes.

| [NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]/mmol.L <sup>-1</sup> | i <sub>pa</sub> /μA |                    |                    |       |               |
|--|---------------------|--------------------|--------------------|-------|---------------|
|  | 1 <sup>o</sup> dia  | 2 <sup>o</sup> dia | 3 <sup>o</sup> dia | Média | Desvio-padrão |
| 0.120  | 12.0                | 14.0               | 13.0               | 13.0  | 1.00          |
| 0.240  | 24.0                | 25.0               | 25.0               | 24.7  | 0.58          |
| 0.360  | 35.0                | 35.0               | 36.0               | 35.3  | 0.58          |
| 0.479  | 45.0                | 46.0               | 46.0               | 45.7  | 0.58          |
| 0.599  | 54.0                | 54.0               | 56.0               | 54.7  | 1.15          |
| 0.718  | 63.0                | 62.0               | 67.0               | 64.0  | 2.65          |
| 0.838  | 72.0                | 71.0               | 74.0               | 72.3  | 1.53          |
| 0.957  | 80.0                | 78.0               | 84.0               | 80.7  | 3.06          |
| 1.076  | 89.0                | 87.0               | 90.0               | 88.7  | 1.53          |
| 1.671  | 122.0               | 119.0              | 121.0              | 120.7 | 1.53          |
| 2.263  | 157.0               | 150.0              | 154.0              | 153.7 | 3.51          |

Os dados apresentados correspondem ao sinal decorrente da oxidação do nitrito subtraído do sinal do branco. Com esses dados, foi obtida uma resposta linear com um coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ) igual a 0,993. O gráfico da corrente de pico anódica em função da concentração – Figura 35 – mostra um comportamento linear que pode ser descrito pela seguinte equação:

$$i = 8,024 \cdot 10^4 \pm 2,3 \cdot 10^3 \times [\text{NO}_2^-] + 5,92 \pm 1,06 \quad (8)$$

onde  $i$  representa a corrente medida em  $\mu\text{A}$  e  $[\text{NO}_2^-]$  é a concentração de nitrito em  $\text{mol.L}^{-1}$ . A região linear está entre  $1,2 \times 10^{-4}$  e  $1,1 \times 10^{-3}$   $\text{mol.L}^{-1}$  de nitrito. Para as concentrações  $1,7 \times 10^{-3}$ ,  $2,3 \times 10^{-3}$   $\text{mol.L}^{-1}$  de nitrito e superiores, o processo de oxidação é limitado pela cinética e não mais pela difusão do íon  $\text{NO}_2^-$ , não apresentando uma resposta linear com o aumento da concentração de nitrito. O limite de detecção estimado foi  $8,89 \mu\text{mol.L}^{-1}$  usando a razão  $3\sigma/\text{coeficiente angular}$  e o limite de quantificação estimado foi  $29,64 \mu\text{mol.L}^{-1}$ , usando a razão  $10\sigma/\text{coeficiente angular}$ , onde  $\sigma$  é o desvio-padrão de dez leituras do branco.<sup>5,68</sup>

Esses dados são apresentados no gráfico da Figura 35.



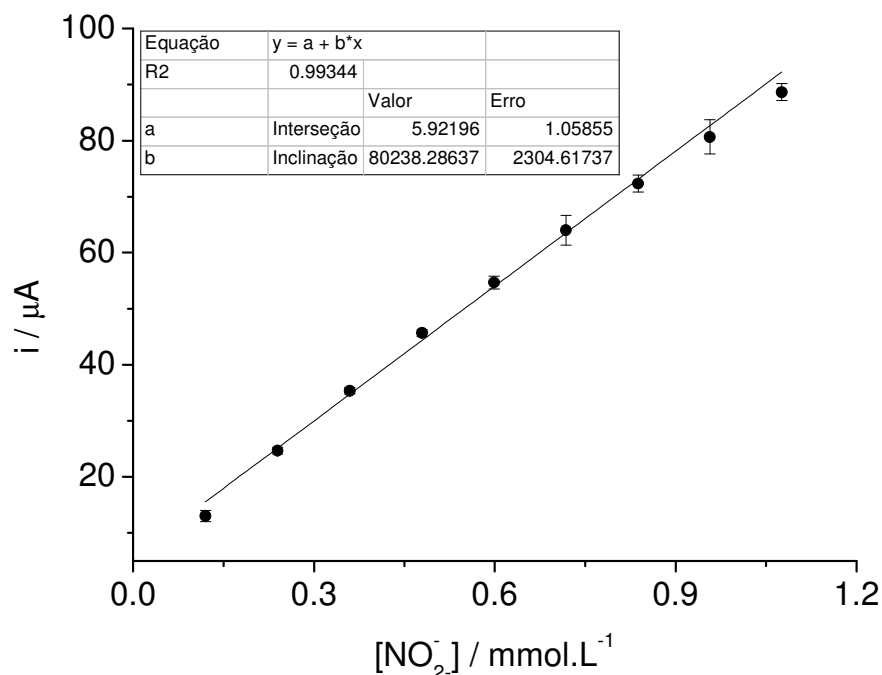


Figura 35. Gráfico da corrente de pico anódico dos voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de carbono contendo o material SiCe em KCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> para uma faixa de concentração entre 1,2 x 10<sup>-4</sup> e 1,1 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> de íons nitrito. Velocidade de varredura igual a 50 mV.s<sup>-1</sup>.

Pode ser constatado que eletrodo de pasta de carbono contendo SiCe apresenta uma boa reprodutibilidade quando aplicado na eletro-oxidação de nitrito.

O eletrodo contendo o material SiCe apresentou uma atividade eletrocatalítica igual a de trabalhos encontrados na literatura, nos quais os eletrodos requerem a presença de mediadores de elétrons para a ocorrência da reação em potenciais menores que 0,9 V (vs ECS)<sup>69,70</sup>. No caso, o efeito eletrocatalítico do material está relacionado ao par redox Ce<sup>+3</sup>/Ce<sup>+4</sup> e à presença de sítios de coordenação livres do metal, uma vez que os sinais de oxidação ocorrem em potenciais mais altos quando se emprega apenas SiO<sub>2</sub> em vez do óxido misto SiCe.

## 5.2 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO AZUL DE METILENO IMOBILIZADO SOBRE O ÓXIDO MISTO SiCe

Essa parte do presente trabalho consiste no estudo dos fatores que podem afetar a reversibilidade de transferência eletrônica do azul de metileno immobilizado sobre o óxido misto SiCe, empregando um planejamento fatorial completo  $2^3$ . Para esse estudo, empregou-se a técnica de voltametria cíclica. A imobilização do azul de metileno, preparo dos eletrodos e a realização das medidas eletroquímicas foram feitas como descrito nos itens 3.2 e 3.9.

A reversibilidade de um sistema eletroquímico pode ser afetada por fatores como concentração do eletrólito suporte, velocidade de varredura e pH. Para a otimização dessas variáveis, foi empregado um planejamento fatorial completo de três fatores e dois níveis ( $2^3$ ) com o intuito de se avaliar a importância dos fatores acima citados no processo redox do azul de metileno immobilizado no material SiCe. As propriedades estudadas foram a separação dos potenciais de pico,  $\Delta E_p$  ( $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ ), e o módulo da razão de correntes  $|I_{pa}/I_{pc}|$ , onde  $I_{pa}$  e  $I_{pc}$  são as intensidades de corrente anódica e catódica, respectivamente.

### 5.2.1 Estudos preliminares do material SiCeAM

Na Figura 36 são mostrados os voltamogramas cíclicos dos eletrodos SiCe e SiCeAM, que correspondem aos estados do eletrodo antes e após a modificação com o azul de metileno (a espécie eletroativa).

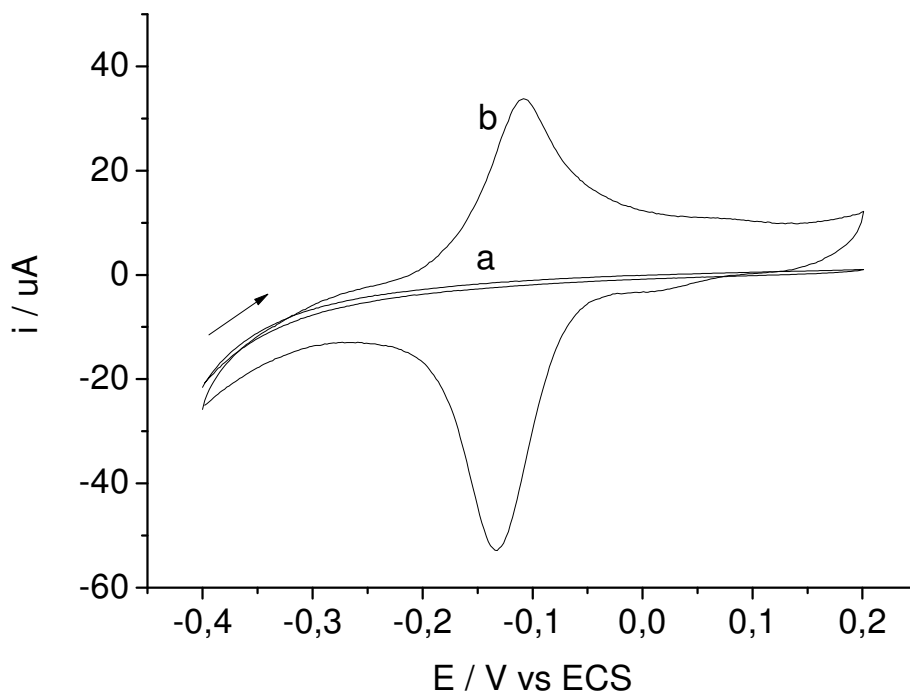


Figura 36. Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono contendo materiais SiCe (a) e SiCeAM (b), obtidos em solução de KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,0, intervalo de potencial entre -0,4 V a 0,2 V vs ECS e velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup>.

Como pode ser visto na Figura 36, nenhum pico de oxidação ou redução foi observado para o eletrodo SiCe no intervalo de potencial entre -0,4 e 0,2V (Figura 36, curva a). Por sua vez, a utilização do material SiCeAM como eletrodo de trabalho permitiu a observação de um par redox bem definido (Figura 36, curva b). Esses sinais estão associados a reações de oxirredução do azul de metileno adsorvido na superfície do material SiCe, conforme ilustrado na Figura 37.

A concentração de espécies eletroativas (AM<sup>+</sup>),  $\Gamma$ , foi calculada pela aplicação da equação matemática 9:<sup>28,45</sup>

$$\Gamma = Q/(nFA) \quad (9)$$

onde Q é a carga integrada sobre a onda voltamétrica cíclica, n é o número de elétrons envolvidos, F é a constante de Faraday, e A é a área do eletrodo. O valor encontrado foi  $2,4 \times 10^{-9}$  mol.cm<sup>-2</sup>. Esse valor representa a quantidade de sítios

ativos presentes na superfície do eletrodo, expressa como carga por unidade de área.

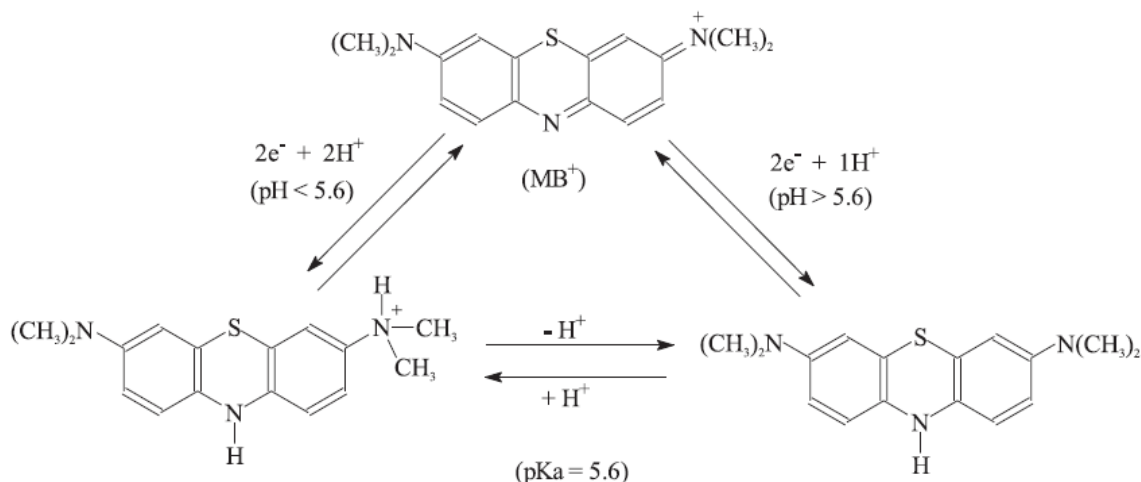


Figura 37. Reações de oxidação e redução do azul de metileno em diferentes valores de pH. Fonte: DIAS *et al* (2002, p. 141)<sup>45</sup>.

A literatura descreve que a espécie oxidada simbolizada por  $\text{MB}^+$  na Figura 37 tem coloração azul e as espécies reduzidas são incolores. Pode-se sugerir que a imobilização da forma oxidada do azul de metileno na superfície do material SiCe ocorre por reação de troca iônica<sup>11,13,27,45</sup>, o que pode ser observado pela coloração azul assumida pelo material, sendo representada pelas Equações 11 e 12:



Para verificar se o azul de metileno encontra-se fortemente ligado à superfície do material SiCe, avaliou-se a estabilidade do eletrodo por mais de 100 ciclos de oxidação e redução, em eletrólito suporte KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>, como mostrado na Figura 38.

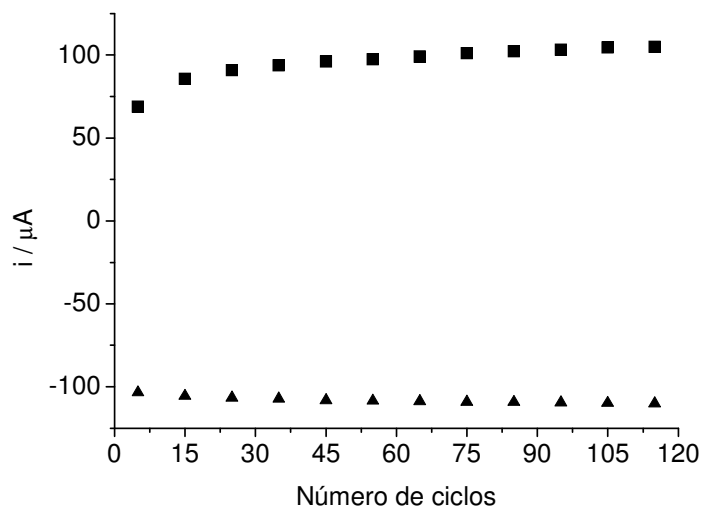


Figura 38 Correntes de pico para o material SiCeAM como função do número de ciclos redox. (▲) corrente de pico catódica e (■) corrente de pico anódica.

Conforme pode ser observado na Figura 38, verifica-se que os valores das correntes de pico catódico têm uma variação mínima com aumento do número de ciclos. Porém, as correntes de pico anódico sofrem uma variação considerável (cerca de 25%) até o 35º ciclo, depois do qual permanecem praticamente constantes. Esse comportamento pode ser entendido supondo que se a quantidade de moléculas de azul de metileno presentes na interface eletrodo/solução é constante, a maior parte dessas moléculas encontra-se na forma oxidada e uma menor quantidade de moléculas no estado reduzido. O estado reduzido dessas moléculas é estabilizado dentro dos poros da matriz<sup>13,65</sup>. Durante uma varredura anódica, as espécies reduzidas são oxidadas, ficando aderidas à rede sol-gel. A varredura catódica causa a redução das moléculas oxidadas presentes no material, tanto das moléculas inicialmente presentes como das moléculas produzidas durante a varredura anódica. Portanto, a sucessão de ciclos voltamétricos causa a variação inicial da corrente anódica. A Figura 39 ilustra essas afirmações.

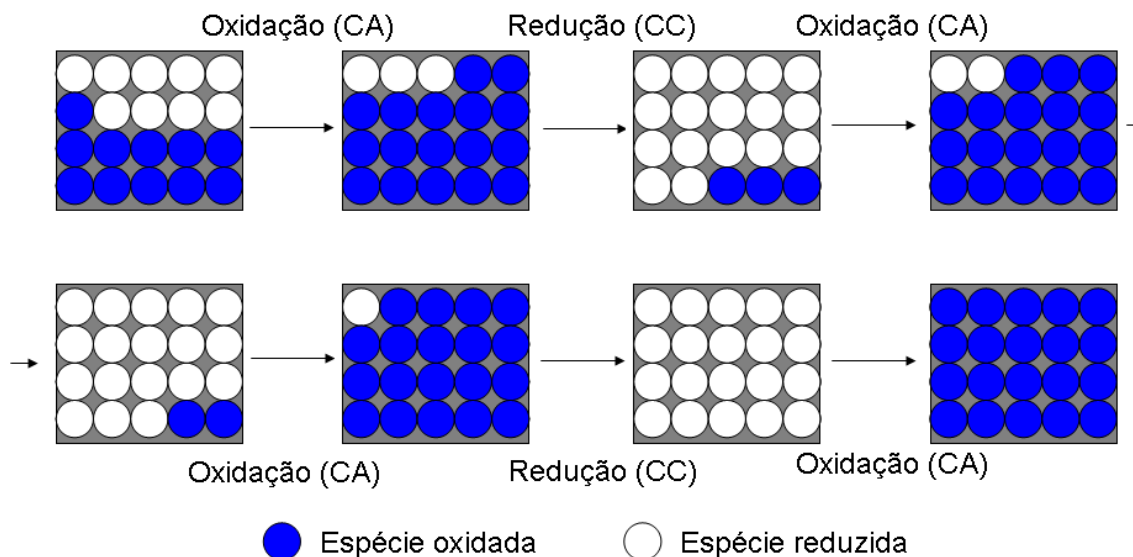


Figura 39. Ilustração esquemática da variação da quantidade de espécies oxidadas e reduzidas durante os ciclos anódicos (CA) e ciclos catódicos (CC) no material SiCeAM. O retângulo cinza contendo os círculos representa a superfície do eletrodo de pasta de carbono.

Esses experimentos mostram que os corantes estão fortemente imobilizados na matriz e dentro de seus poros, indicando que os corantes não são lixiviados da superfície da matriz durante vários ciclos de oxidação e redução. Essa é uma característica muito favorável para a construção de eletrodos quimicamente modificados<sup>13</sup>.

### 5.2.2 Resultados do planejamento fatorial

A matriz de planejamento, contendo os fatores e níveis usados no planejamento fatorial, bem como as respostas obtidas são apresentadas nas Tabelas 7 e 8. Os sinais entre parênteses na Tabela 8 representam os níveis inferiores (-) e níveis superiores (+) de cada fator. Os ensaios foram realizados em duplicata e em ordem aleatória. Cada ensaio permite a obtenção simultânea dos valores de  $\Delta E_p$  e  $|I_{pa}/I_{pc}|$ .

Tabela 7. Fatores e níveis estudados no planejamento fatorial 2<sup>3</sup>.

| Fatores  | Níveis |     |
|--|--------|-----|
|  | (-)    | (+) |
| 1 - [KCl] / mol L <sup>-1</sup>                  | 0,2    | 1,0 |
| 2 - Velocidade de varredura / mV s <sup>-1</sup> | 20     | 60  |
| 3 - pH   | 4,0    | 7,0 |

Tabela 8. Matriz de planejamento e resultados obtidos para o planejamento fatorial completo  $2^3$ .

| Ensaio | Fatores |              |         | $\Delta E/mV$<br>(média) | $ I_{pa}/I_{pc} $<br>(média) |
|--------|---------|--------------|---------|--------------------------|------------------------------|
|        | [KCl]   | Vel. varred. | pH      |                          |                              |
| 1      | 0,2 (-) | 20 (-)       | 4,0 (-) | 31                       | 0,834                        |
| 2      | 1,0 (+) | 20 (-)       | 4,0 (-) | 23                       | 0,738                        |
| 3      | 0,2 (-) | 60 (+)       | 4,0 (-) | 47                       | 0,775                        |
| 4      | 1,0 (+) | 60 (+)       | 4,0 (-) | 28                       | 0,707                        |
| 5      | 0,2 (-) | 20 (-)       | 7,0 (+) | 29                       | 0,782                        |
| 6      | 1,0 (+) | 20 (-)       | 7,0 (+) | 25                       | 0,799                        |
| 7      | 0,2 (-) | 60 (+)       | 7,0 (+) | 40                       | 0,747                        |
| 8      | 1,0 (+) | 60 (+)       | 7,0 (+) | 30                       | 0,728                        |

### 5.2.3 Cálculo dos efeitos

Em um planejamento fatorial, por definição, o cálculo do efeito principal de cada fator é igual à media aritmética das respostas médias nos níveis superiores (+) menos a média aritmética das respostas médias nos níveis inferiores (-). Para exemplificar, tomemos o seguinte exemplo, retirado da Tabela 8, para o cálculo do efeito principal (EP) da [KCl] avaliado em termos de  $\Delta E_p$ :

$$\begin{aligned}
 EP[KCl] &= \frac{1}{4} * (y_2 + y_4 + y_6 + y_8) - \frac{1}{4} * (y_1 + y_3 + y_5 + y_7) \\
 &= \frac{1}{4} * (23 + 28 + 25 + 30) - \frac{1}{4} * (31 + 47 + 29 + 40) \\
 &= \frac{1}{4} * 106 - \frac{1}{4} * 147 = \mathbf{-10,25}.
 \end{aligned}$$

(y é a resposta média; o número indica o ensaio).

O resultado desse cálculo (-10,25) é o valor encontrado na Tabela 9 correspondente ao efeito do fator 1 ([KCl]). Os demais efeitos são calculados da mesma forma, utilizando os valores médios da Tabela 5, observando-se os níveis (-) e (+).

Tabela 9. Cálculo dos efeitos principais e de interação referente à resposta em relação à variação de potencial de pico anódico e catódico.

| Média  | $\Delta E/mV$             |
|--|---------------------------|
|  | <b>31,63</b> $\pm$ 0.976  |
| Efeitos principais                               |                           |
| 1 - [KCl] / mol L <sup>-1</sup>                  | <b>-10,25</b> $\pm$ 1.953 |
| 2 - Velocidade de varredura / mV s <sup>-1</sup> | <b>9,25</b> $\pm$ 1.953   |
| 3 - pH   | -1,25 $\pm$ 1.953         |
| Efeitos de interação                             |                           |
| 12   | -4,25 $\pm$ 1.953         |
| 13   | 3,25 $\pm$ 1.953          |
| 23   | -1,25 $\pm$ 1.953         |
| 123  | 1,25 $\pm$ 1.953          |
| Variância das observações individuais            | 15,25                     |
| Variância dos efeitos                            | 3,81                      |
| Erro dos efeitos                                 | 1,95                      |
| Nível de significância                           | 0,05                      |

A Tabela 9 sintetiza todos os cálculos dos efeitos principais e efeitos de interação presentes no sistema em estudo. Esses cálculos foram realizados pelo *software* FATORIAL, disponível gratuitamente no *web site* <http://lqta.iqm.unicamp.br><sup>56</sup>. Esse *software* fornece também quais efeitos são estatisticamente significativos (valores em negrito na Tabela 9). O significado dos termos “Variância das observações individuais”, “Variância dos efeitos” e “Erro dos efeitos” serão analisados no sub-item 5.2.4.

Na Tabela 10 são apresentados os resultados dos efeitos principais e de interação analisados a partir da resposta em relação à razão de correntes.

Tabela 10. Cálculo dos efeitos principais e de interação referente à resposta em relação à razão de correntes.

| Média  | $ I_{pa}/I_{pc} $         |
|--|---------------------------|
|  | <b>0,764</b> $\pm$ 0.007  |
| Efeitos principais                               |                           |
| 1 - [KCl] / mol L <sup>-1</sup>                  | <b>-0,042</b> $\pm$ 0.014 |
| 2 - Velocidade de varredura / mV s <sup>-1</sup> | <b>-0,049</b> $\pm$ 0.014 |
| 3 - pH   | 0,0002 $\pm$ 0.014        |
| Efeitos de interação                             |                           |
| 12   | -0,002 $\pm$ 0.014        |
| 13   | <b>0,041</b> $\pm$ 0.014  |
| 23   | -0,004 $\pm$ 0.014        |
| 123  | -0,016 $\pm$ 0.014        |
| Variância das observações individuais            | 8,01E-04                  |
| Variância dos efeitos                            | 2,00E-04                  |
| Erro dos efeitos                                 | 0,014148                  |
| Nível de significância                           | 0,05                      |



Os números em negrito também significam que os fatores correspondentes são estatisticamente significativos.

Para o cálculo das interações, utiliza-se uma matriz de coeficientes de contraste, mostrada na Tabela 11, e que pode ser encontrada nas referências 53 e 54.

Tabela 11. Matriz de coeficientes de contraste para um planejamento fatorial completo  $2^3$ .

| Média | Fatores  |          |          | Interações* |           |           |            |
|-------|----------|----------|----------|-------------|-----------|-----------|------------|
|       | <b>1</b> | <b>2</b> | <b>3</b> | <b>12</b>   | <b>13</b> | <b>23</b> | <b>123</b> |
| +     | -        | -        | -        | +           | +         | +         | -          |
| +     | +        | -        | -        | -           | -         | +         | +          |
| +     | -        | +        | -        | -           | +         | -         | +          |
| +     | +        | +        | -        | +           | -         | -         | -          |
| +     | -        | -        | +        | +           | -         | -         | +          |
| +     | +        | -        | +        | -           | +         | -         | -          |
| +     | -        | +        | +        | -           | -         | +         | -          |
| +     | +        | +        | +        | +           | +         | +         | +          |

\* **12**, **13** e **23** são os efeitos de interação de 2ª ordem;  
**123** é o efeito de interação de 3ª ordem.

Uma coluna de sinais + (mais) é adicionada à esquerda da matriz de coeficientes de contraste para o cálculo da média de todas as respostas observadas<sup>54</sup>. A partir das respostas correspondentes aos níveis (-) e (+), o efeito de interação é calculado da mesma forma que o efeito principal. Exemplo:

Cálculo do efeito de interação **123** ([KCl] x velocidade de varredura x pH) avaliado em termos de  $\Delta E_p$ :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{123} &= \frac{1}{4} * (y_2 + y_3 + y_5 + y_8) - \frac{1}{4} * (y_1 + y_4 + y_6 + y_7) \\
 &= \frac{1}{4} * (23 + 47 + 29 + 30) - \frac{1}{4} * (31 + 28 + 25 + 40) \\
 &= \frac{1}{4} * 129 - \frac{1}{4} * 124 = \mathbf{1,25}.
 \end{aligned}$$

Esse valor pode ser encontrado na Tabela 11 na linha correspondente ao efeito de interação **123**.

#### 5.2.4 Estimativa do erro

Os ensaios foram feitos em duplicata, produzindo 16 respostas no total. Isso permite obter uma estimativa do erro experimental associado à determinação de uma resposta individual. A extensão desse erro será importante para que se possa

decidir se existem ou não efeitos estatisticamente significativos dos fatores sobre a resposta.

De acordo com a Tabela 9, cada ensaio apresenta uma variância de 1 grau de liberdade pois foi realizado em duplicata. Admitindo que em todo o espaço experimental investigado a variância populacional é a mesma, pode-se combinar as informações das repetições de todos os ensaios para estimá-la com um número maior de graus de liberdade. No caso em questão, em que o número de repetições é o mesmo em todos os ensaios, a estimativa da variância experimental é simplesmente a média aritmética das variâncias observadas nos ensaios individuais<sup>53</sup> (valor indicado na célula “variância das observações individuais”).

O cálculo da variância dos efeitos ( $V$ ) e do erro dos efeitos ( $s$ ) pode ser feito empregando-se as fórmulas<sup>29,53,55</sup>:

$$V(\text{efeito}) = V[\bar{R}(+)] + V[\bar{R}(-)] = \frac{s_p^2}{n} + \frac{s_p^2}{n} \quad (10)$$

$$s(\text{efeito}) = \sqrt{V(\text{efeito})} \quad (11)$$

onde  $n$  (nesse caso 8) é o número de respostas com sinais positivos e negativos,  $s_p^2$  é a variância das observações individuais.

O erro padrão da média é a metade do valor do erro dos efeitos, pois coeficiente da combinação linear no cálculo desse efeito é 1/8, ao passo que dos outros efeitos é  $\pm 1/4$ <sup>53</sup>.

### 5.2.5 Interpretação dos resultados

Os fatores escolhidos para a otimização são aqueles que podem afetar a reversibilidade de transferência de elétrons, que são a concentração do eletrólito suporte, velocidade de varredura e pH. As respostas de interesse estudadas foram: a separação do potencial de pico,  $\Delta E_p$ , [ $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ ], e a razão de corrente  $|I_{pa}/I_{pc}|$  (onde  $I_{pa}$  e  $I_{pc}$  são as intensidades de corrente anódica e catódica, respectivamente).

Em relação a separação de pico,  $\Delta E_p$ , os efeitos principais relacionados à concentração do eletrólito e à velocidade de varredura são estatisticamente

significativos. O pH não tem um efeito importante. Para a razão de corrente,  $|I_{pa}/I_{pc}|$ , os efeitos principais relacionados à concentração do eletrólito e velocidade de varredura, bem como o efeito de interação binário entre concentração do eletrólito e pH, são estatisticamente significativos em nível de 95% de confiança. As avaliações de significância para a decisão estatística, tanto para efeitos principais como para interações foram realizadas empregando o teste  $t$  (distribuição de Student), através do valor  $p$ . Nesse sentido, compara-se o valor  $p$  com  $\alpha$  e, se o valor  $p \leq \alpha$ , o efeito avaliado é estatisticamente significativo<sup>54</sup>. Todos os efeitos foram submetidos a esse teste e aqueles estatisticamente significativos foram assinalados em negrito nas Tabelas 9 e 10.

### 5.2.6 Análise das respostas em relação ao $\Delta E_p$

Como foi mostrado nos itens anteriores, calculou-se o efeito de cada fator e suas interações. Pela Tabela 9, nota-se que apenas os fatores [KCl] e velocidade de varredura são estatisticamente significativos em nível de 95% de confiança referente à resposta estudada. Para o fator [KCl], o valor do efeito é de -10,25, significando que a separação de potenciais de pico diminui (indicado pelo sinal negativo) 10,25 mV, em média, quando se passa do nível (-) (0,2 mol L<sup>-1</sup>) para o nível (+) (1,0 mol L<sup>-1</sup>) da concentração de KCl. Esse resultado é coerente, uma vez que com a maior concentração do eletrólito suporta-se espera um processo de transporte de carga mais eficiente, diminuindo a separação dos potenciais de pico. Outra tendência importante na separação de pico é a dependência com a velocidade de varredura. De acordo com a Tabela 6, há um aumento na separação dos potenciais de pico de 9,25 mV, em média, quando há a mudança da velocidade de varredura de 20 para 60 mV s<sup>-1</sup>. Isso sugere que a transferência de elétrons do azul de metileno é lenta, e por isso a menor velocidade de varredura favorece a reversibilidade do sistema. Não é observado um efeito significativo para o fator pH, nem para os efeitos de interação. Outros trabalhos encontrados na literatura chegam a conclusões semelhantes<sup>27,29,45,46</sup>.

### 5.2.7 Análise das respostas em relação à razão de correntes

Em relação à razão de correntes  $|I_{pa}/I_{pc}|$ , os resultados são semelhantes aos obtidos para o deslocamento de potenciais de pico; porém o efeito de interação concentração do eletrólito suporte x pH é significativo.

A Tabela 10 mostra que o fator mais significativo é a velocidade de varredura. Esse resultado está de acordo com o observado para a resposta em relação ao deslocamento de potencial de pico, uma vez que com a mudança da velocidade de varredura de 20 para 60  $\text{mV s}^{-1}$  há uma diminuição de 0,049 unidades, em média, na razão de correntes, o que é um indicativo do desfavorecimento da reversibilidade de transferência de elétrons no sistema em estudo<sup>27,29</sup>.

À primeira vista, o resultado do efeito principal da concentração do eletrólito é contraditório ao observado no estudo de  $\Delta E_p$ , pois o seu valor negativo indica que há uma queda na razão de correntes de 0,042 unidades, em média. Entretanto, a existência de interação torna incorreta a análise isolada do efeito de um único fator. Os efeitos dos dois fatores devem ser interpretados conjuntamente, para que a interação entre eles fique claramente evidenciada<sup>53</sup>. A interação entre concentração do eletrólito e pH é antagônica, pois somente o efeito principal da [KCl] é significativo (e negativo), porém a interação é positiva, significando que quando esses dois fatores passam simultaneamente de seus níveis inferiores (-) para seus níveis superiores (+), há um aumento médio de 0,041 unidades na razão de correntes. Uma observação interessante é que esse valor é igual, dentro do erro experimental, ao decréscimo observado para o efeito principal da concentração do eletrólito, ou seja, a perda de sinal correspondente ao favorecimento da reversibilidade do sistema em relação à [KCl] é compensada pela interação desse fator com o pH. Apenas procedimentos de otimização multivariados podem detectar efeitos de interação e por isso, essas técnicas são recomendadas para o estudo e otimização de eletrodos quimicamente modificados.

Dessa forma, analisando conjuntamente as respostas obtidas do planejamento fatorial, a reversibilidade do sistema eletroquímico é favorecida quando se emprega solução KCl 1,0  $\text{mol L}^{-1}$  como eletrólito suporte, velocidade de varredura de 20  $\text{mV s}^{-1}$  e pH do sistema igual a 7,0. Portanto, esses resultados são um indicativo das condições químicas que devem ser mantidas para a possível aplicação analítica do eletrodo contendo o material SiCeAM como sensor.

## 6 CONCLUSÃO

Uma rota de síntese de óxidos mistos via processo sol-gel foi apresentada, a qual permitiu a obtenção do material sílica/óxido de cério. Os resultados de espectroscopia de infravermelho mostraram um deslocamento para menores números de onda das bandas características do  $\text{SiO}_2$  quando há a incorporação de óxido de cério em sua estrutura. As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostraram que os grânulos do óxido misto apresentam uma ampla variação de tamanho. As análises de espectroscopia de energia dispersiva indicaram que o óxido de cério encontra-se homoganeamente distribuído por toda a matriz de sílica. Através das medidas de difração de raios-X verificou-se que os óxidos presentes encontram-se predominantemente no estado amorfo.

As medidas de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X mostraram que o material apresenta íons cério em dois estados de oxidação, em quantidades aproximadamente iguais. Esse resultado sugere que a fórmula química do óxido misto sílica/óxido de cério possa ser representada como  $\text{SiO}_2/\text{CeO}_{1,75}$ . Entretanto, a pequena quantidade de cério contida no material não foi suficiente para a comprovação da energia de ligação Ce-O. A presença de íons cério nos estados de oxidação +3 e +4 foi também verificada através dos experimentos de voltametria cíclica. Propriedades eletroquímicas como resistência de transferência de carga e resistência de polarização foram determinadas a partir dos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica, o que permitiu a avaliação das propriedades condutoras do material. Os valores encontrados são relativamente baixos, o que favorece as reações de oxidação ou redução.

A utilização do material SiCe na construção de eletrodos de pasta de carbono para o estudo da eletro-oxidação de nitrito por voltametria cíclica apresentou uma relação linear entre a corrente de pico anódica e a concentração de  $\text{NaNO}_2$ , em 0,76 V vs ECS, o que sugere a possibilidade de desenvolvimento de um método analítico para quantificação desse analito.

O corante eletroativo azul de metileno foi fortemente imobilizado na superfície do material SiCe, através de reações de troca iônica, não se verificando o lixiviamento dessa molécula durante os ciclos de oxidação e redução. O comportamento eletroquímico do azul de metileno imobilizado sobre o material SiCe foi avaliado empregando um planejamento fatorial completo  $2^3$ . Essa metodologia de

otimização permitiu uma investigação simultânea de três fatores selecionados, executando-se somente oito experimentos em duplicata. A análise dos resultados permitiu o estabelecimento das condições químicas que favorecem a melhor reversibilidade de transferência de elétrons nesse sistema eletroquímico estudado, possibilitando a aplicação do material SiCeAM em eletrodos de pasta de carbono para o desenvolvimento de sensores analíticos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2006. 263 p.
- 2 LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. Tradução da 5. ed. inglesa. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1999. 528 p.
- 3 SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008. 848 p.
- 4 MARTINS, T. S.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R. S. Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2001-2006, 2007.
- 5 HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC Livros técnicos e científicos editora, 2005. 876 p.
- 6 MOGENSEN, M.; SAMMES, N. M.; TOMPSETT, G. A. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. **Solid State Ionics**, v. 129, p. 63–94, 2000.
- 7 MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.
- 8 LAUGHTON, M. A. Fuel cells. **Power Engineering Journal**, p. 37-47, 2002.
- 9 TROVARELLI, A. *et al.* Some recent developments in the characterization of ceria-based catalysts. **Journal of Alloys and Compounds**, v.323–324, p. 584–591, 2001.
- 10 GUPTA, R., KUMAR, A. Molecular imprinting in sol–gel matrix. **Biotechnology Advances**, v. 26, p. 533–547, 2008.
- 11 Maroneze, C. M. **SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Grafite preparado pelo método sol-gel: um novo material carbono cerâmico eletricamente condutor**. 2008. 122f. Tese (doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
- 12 ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 835-841, 2002.
- 13 RIBEIRO, E. S. **Óxido misto SiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: estudo da técnica de preparação, características, propriedades e aplicações do material obtido**. 2003. 108f. Tese (doutorado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

- 14 HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 1, p. 33-72, 1990.
- 15 LIVAGE, J. Sol-gel processes. **Current Opinion in Solid State Chemistry and Materials Science**, v. 2, p. 132-138, 1997.
- 16 FRENZER, G.; MAIER, W. F. Amorphous porous mixed oxides: Sol-Gel Ways to a Highly Versatile Class of Materials and Catalysts. **Annual Review of Materials Science**, v. 36, p. 281–331, 2006.
- 17 BENVENUTTI, E. V. *et al.* Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1926-1933, 2009.
- 18 IQBAL, M. J.; ZAHOOR, S. Synthesis and characterization of nanosized lithium manganate and its derivatives. **Journal of Power Sources**, v. 165 p. 393–397, 2007.
- 19 DERIU, D. *et al.* Spectroscopic and electrochemical characterization of cytochrome *c* encapsulated in a bio sol–gel matrix. **Biometals**, v. 21, p. 417–423, 2008.
- 20 HERNÁNDEZ, A. *et al.* Preparation and electrochemical behavior of sol–gel  $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.70-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Al}$ ). **Ceramics International**, v. 34, p. 225–229, 2008.
- 21 SEYLER, M.; STOEWE, K.; MAIER, W. F. New hydrogen-producing photocatalysts - A combinatorial search. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 76, p. 146–157, 2007.
- 22 WANG, H.; AKID, R. A room temperature cured sol–gel anticorrosion pre-treatment for Al 2024-T3 alloys. **Corrosion Science**, v. 49, p. 4491–4503, 2007.
- 23 SPINOLO, G.; ARDIZZONE, S.; TRASATTI, S. Surface characterization of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  electrodes prepared by the sol-gel method. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 423, p. 49-57, 1997.
- 24 GAN, W. Y. *et al.* Photoelectrocatalytic activity of mesoporous  $\text{TiO}_2$  films prepared using the sol–gel method with tri-block copolymer as structure directing agent. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, p. 703–712, 2008.
- 25 CARDOSO, W. S. *et al.* Synthesis and acidic properties of the  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  mixed oxides obtained by the sol–gel process. Evaluation of immobilized copper hexacyanoferrate as an electrochemical probe. **Solid State Ionics**, v. 167, p. 165–173, 2004.
- 26 DU, D. *et al.* Electrochemical pesticide sensitivity test using acetylcholinesterase biosensor based on colloidal gold nanoparticle modified sol–gel interface. **Talanta**, v. 74, p. 766–772, 2008.



- 27 SCOTTI, R. *et al.* Azul de metileno imobilizado na celulose/TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>: propriedades eletroquímicas e planejamento fatorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 208-212, 2006.
- 28 WANG, J. **Analytical Electrochemistry**, 3. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006. 250 p.
- 29 RIBEIRO, E. S. *et al.* Electrochemical study and complete factorial design of Toluidine Blue immobilized on SiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> binary oxide. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, p. 1069–1075, 2003.
- 30 LAHA, S. C. *et al.* Cerium Containing MCM-41-Type Mesoporous Materials and their Acidic and Redox Catalytic Properties. **Journal of Catalysis**, v. 207, p. 213–223, 2002.
- 31 SHI, Z.M. *et al.* Effect of Ce<sup>4+</sup>-modified amorphous SiO<sub>2</sub> on phase transformation towards  $\alpha$ -cordierite. **Materials Letters**, v. 57, p. 409–413, 2002.
- 32 PARK, S. H. *et al.* Synthesis and Characterization of Mesoporous Ce-Mn-MCM-41 Molecular Sieves. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 13, n. 4, p. 637-643, 2007.
- 33 PARLER, C. M.; RITTER, J. A.; AMIRIDIS, M. D. Infrared spectroscopic study of sol-gel derived mixed-metal oxides. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 279, p. 119-125, 2001.
- 34 PISSETTI, F. L. *et al.* Phosphoric Acid Adsorbed on Silica-Ceria Matrix Obtained by Sol-Gel Method: Studies of Local Structure, Texture and Acid Property. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 5, p.976-983, 2007.
- 35 NEGISHI N.; FUJII, T.; ANPO, M. Characteristics of the Fluorescence Spectra of Pyrene Molecules during the Sol to Gel to Xerogel Transitions of Silica-Titania Binary Oxide Systems. **Langmuir**, v. 9, p. 3320-3323, 1993.
- 36 HUTTER R. Novel Mesoporous Titania-Silica Aerogels Highly Active for the Selective Epoxidation of Cyclic Olefins. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v. 2, p. 163-164, 1995.
- 37 SONG, X. *et al.* Synthesis of CeO<sub>2</sub>-coated SiO<sub>2</sub> nanoparticle and dispersion stability of its suspension. **Materials Chemistry and Physics**, v. 110, p. 128–135, 2008.
- 38 COSTA, T.M.H. *et al.* Infrared and thermogravimetric study of high pressure consolidation in alkoxide silica gel powders. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 220, p. 195 -201, 1997.
- 39 PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; PADILHA, P. M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 544-547, 2005.

40 MANRIQUEZ, M. E.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R. CO Oxidation on Cu/MgO-SiO<sub>2</sub> Sol-Gel Derived Catalysts. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 26, p. 853–857, 2003.

41 VAN BLAADEREN, A.; VRIJ, A. Synthesis and characterization of monodisperse colloidal organo-silica spheres. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 156, p. 1-18, 1993.

42 NASSAR, E. J.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 27-31, 2002.

43 MAY, M. *et al.* Precursor Aluminum Effect in the Synthesis of Sol-Gel Si-Al Catalysts: FTIR and NMR Characterization. **Chemistry of Materials**, v. 9, p. 2395-2399, 1997.

44 XU, X. *et al.* Laccase immobilized on methylene blue modified mesoporous silica MCM-41/PVA. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, p. 2160–2164, 2009.

45 DIAS, S. L. P. *et al.* Methylene blue immobilized on cellulose surfaces modified with titanium dioxide and titanium phosphate: factorial design optimization of redox properties. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 531, p. 141-146, 2002.

46 HOFFMANN, A. A. *et al.* Cationic Dyes Immobilized on Cellulose Acetate Surface Modified with Titanium Dioxide: Factorial Design and an Application as Sensor for NADH. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 8, p.1462-1472, 2007.

47 FERREIRA, C.U.; GUSHIKEM, Y.; KUBOTA, L.T. Electrochemical properties of Meldola's Blue immobilized on silica-titania phosphate prepared by the sol-gel method. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 4, p. 298-303, 2000.

48 ZHU, H.; ZHAO, G.-C. Fabrication of CdSe and methylene blue multilayer film for the determination of adenine and guanine in DNA. **Microchimica Acta**, v. 165, p. 329–334, 2009.

49 LAZARIN, A. M.; AIROLDI, C. Methylene blue intercalated into calcium phosphate - Electrochemical properties and an ascorbic acid oxidation study. **Solid State Sciences**, v. 10, p. 1139-1144, 2008.

50 LEVENTIS, H. C. *et al.* Derivatized carbon powder electrodes: reagentless pH sensors. **Talanta**, v. 63, p. 1039–1051, 2004.

51 YANG, X. *et al.* Intercalation of methylene blue into layered manganese oxide and application of the resulting material in a reagentless hydrogen peroxide biosensor. **Sensors and Actuators B**, v. 129, p. 784–789, 2008.

52 PEREIRA, A. C.; KUBOTA, L. T. Otimização da preparação de eletrodo de pasta de carbono contendo riboflavina imobilizada em suporte inorgânico. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 725-729, 2004.

- 53 NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2. ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 1995. 300p.
- 54 TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006.
- 55 SILVEIRA, G.; TARLEY, C. R. T. Determinação turbidimétrica do antidepressivo amitriptilina em sistema FIA explorando a formação do par iônico com lauril sulfato de sódio. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p.1653-1659, 2008.
- 56 INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. Laboratório de Quimiometria Teórica e Aplicada. 2009. Disponível em <<http://lqta.iqm.unicamp.br>>. Acesso em: 21 set. 2009.
- 57 A. DORCHEH, S.; ABBASI, M. H. Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 199, p. 10–26, 2008.
- 58 ÖZTEKIN, N., NUTKU, M. S., ERIM, F. B. Simultaneous determination of nitrite and nitrate in meat products and vegetables by capillary electrophoresis. **Food Chemistry**, v. 76, p. 103–106, 2002.
- 59 BADEA, M. *et al.* New electrochemical sensors for detection of nitrites and nitrates. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 509, p. 66–72, 2001.
- 60 STADEN, J. F., STADEN, R. I. S. Application of porphyrins in flow-injection analysis: A review. **Talanta**, v. 80, p. 1598–1605, 2010.
- 61 DEVADOSS, V. *et al.* Electrochemical behaviour of  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ ,  $Co^{3+}/Co^{2+}$  and  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  redox mediators in methanesulfonic acid. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, p. 319–323, 2003.
- 62 WEI, Y. *et al.* Electrolytic oxidation of Ce(III) in nitric acid and sulfuric acid media using a flow type cell. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, p. 561–566, 2005.
- 63 SHARMA, S.; HEGDE, M.S. Pt metal-CeO<sub>2</sub> interaction: Direct observation of redox coupling between  $Pt^0/Pt^{2+}/Pt^{4+}$  and  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  states in Ce<sub>0.98</sub>Pt<sub>0.02</sub>O<sub>2- $\delta$</sub>  catalyst by a combined electrochemical and x-ray photoelectron spectroscopy study. **The Journal of Chemical Physics**, v. 130, p. 114706-1 – 114706-8, 2009.
- 64 CHEN, T.; YEH, K. C.; HUANG, K. Anion effects on the electrochemical regeneration of Ce(IV) in nitric acid used for etching chromium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 922–928, 2008.
- 65 MUNTEANU, F. D.; KUBOTA, L. T.; GORTON, L. Effect of pH on the catalytic electrooxidation of NADH using different two-electron mediators immobilised on zirconium phosphate. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 509, p. 2–10, 2001.

- 66 POURNAGHI-AZAR, M. H.; RAZMI-NERBIN, H. Voltammetric behaviour and electrocatalytic activity of the aluminum electrode modified with nickel and nickel hexacyanoferrate films, prepared by electroless deposition. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 456, p. 83–90, 1998.
- 67 SHENG, Q. L.; YU, H.; ZHENG, J. B. Solid state electrochemical of the erbium hexacyanoferrate-modified carbon ceramic electrode and its electrocatalytic oxidation of L-cysteine. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 12, p. 1077–1084, 2008.
- 68 SKOOG, D.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8. ed. norte-americana. São Paulo: Thomsom, 2005. 1026 p.
- 69 CARDOSO, W. S.; GUSHIKEM, Y.. Electrocatalytic oxidation of nitrite on a carbon paste electrode modified with Co(II) porphyrin adsorbed on SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/Phosphate prepared by the sol–gel method. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 583, p. 300–306, 2005.
- 70 ARGUELLO, J. *et al.* Electrocatalytic applications of a sol–gel derived cobalt phthalocyanine–dispersed carbon–ceramic electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 617, p. 45–52, 2008.
- 71 MASTELARO, V. R. *et al.* Activity and Characterization by XPS, HR-TEM, Raman Spectroscopy, and BET Surface Area of CuO/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Catalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 10515-10522, 2001.
- 72 LARSSON, P.; ANDERSSON, A. Complete Oxidation of CO, Ethanol, and Ethyl Acetate over Copper Oxide Supported on Titania and Ceria Modified Titania. **Journal of Catalysis**, v. 179, p. 72–89, 1998.
- 73 SHYU, J. Z.; WEBER, W. H.; GANDHI, H. S. Surface Characterization of Alumina-Supported Ceria. **Journal of Physical Chemistry**, v. 92, p. 4964-4970, 1988.
- 74 ERNST, B.; HILAIRE, L.; KIENNEMANN, A. Effects of highly dispersed ceria addition on reducibility, activity and hydrocarbon chain growth of a Co/SiO<sub>2</sub> Fischer-Tropsch catalyst. **Catalysis Today**, v. 50, p. 413-427, 1999.
- 75 BÊCHE, E. *et al.* Ce 3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide (Ce<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>z</sub>). **Surface and Interface Analysis**, v. 40, p. 264–267, 2008.
- 76 PARK, P. W.; LEDFORD, J. S. Effect of Crystallinity on the Photoreduction of Cerium Oxide: A Study of CeO<sub>2</sub> and Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. **Langmuir**, v. 12, p. 1794-1799, 1996.
- 77 PAPAARAZZO, E.; INGO, G.M.; ZACCHETTI, N. X-ray induced reduction effects at CeO<sub>2</sub> surfaces: An x-ray photoelectron spectroscopy study. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 9, n. 3, p. 1416-1420, 1991.

78 Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corp., Minnesota, 1992.

79 DAMOS, F. S.; MENDES, R. K.; KUBOTA, L. T. Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 970-979, 2004.

80 MARAFON, E. *et al.* Thin Film of Copper Hexacyanoferrate Dispersed on the Surface of a Conducting Carbon Ceramic Material, SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/C-Graphite: Characteristics and Electrochemical Studies. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 8, p.1605-1611, 2006.

81 ARENAS, L. T. *et al.* Brilliant yellow dye immobilized on silica and silica/titania based hybrid xerogels containing bridged positively charged 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane: Preparation, characterization and electrochemical properties study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.112, p. 273–283, 2008.

82 LIU, Y.; LI, Z.; LI, J. IrO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> electrodes: prepared by sol–gel process and their electrocatalytic for pyrocatechol. **Acta Materialia**, v. 52, p. 721–727, 2004.

83 LISDAT, F.; SCHÄFER, D. The use of electrochemical impedance spectroscopy for biosensing. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 391, p. 1555–1567, 2008.

84 BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica, princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Almedina, 1996. 471 p.

85 BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005. 595 p.

86 LAACHIR, A. *et al.* Reduction of CeO<sub>2</sub> by Hydrogen. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 87, n. 10, p. 1601-1609, 1991.

87 PREISLER, E. J. *et al.* Stability of cerium oxide on silicon studied by x-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Vacuum Science and Technology B**, v. 19, n.4, p. 1611-1618, 2001

88 ALFAYA, A. A.S.; GUSHIKEM, Y.; CASTRO, S. C. Silica-zirconia-phosphate composites: a study of their synthesis, proton exchange capacity and ammonia gas adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 39, p. 57-65, 2000.

89 CORRIVEAU, J. *ET AL.* Occurrence of High In-Stream Nitrite Levels in a Temperate Region Agricultural Watershed. **Water, Soil, and Air Pollution**, v. 206, p. 335–347, 2010.

90 SILVA, S. M., MAZO, L. H. Differential Pulse Voltammetric Determination of Nitrite with Gold Ultramicroelectrode. **Electroanalysis**, v. 10, n. 17, p. 1200-1203, 1998.

- 91 ROCHA, J. R. C. *ET AL.* Amperometric detection of nitrite and nitrate at tetra-ruthenated porphyrin-modified electrodes in a continuous-flow assembly. **Analytica Chimica Acta**, v. 452, p. 23–28, 2002.
- 92 MANASSARAM, D. M., BACKER, L. C., MOLL, D. M. A Review of Nitrates in Drinking Water: Maternal Exposure and Adverse Reproductive and Developmental Outcomes. *Environmental Health Perspectives*, v. 114, n. 3, p. 320-327, 2006.
- 93 FAN, A. M., STEINBERG, V. E. Health Implications of Nitrate and Nitrite in Drinking Water: An Update on Methemoglobinemia Occurrence and Reproductive and Developmental Toxicity. **Regulatory toxicology and pharmacology**, v. 23, p. 35–43, 1996.
- 94 CAMARGO, A. *et al.* Electrooxidation of Nitrite Mediated by Cu-x-Tetraaminophenylporphyrin (x = 2, 3, and 4) Glassy Carbon-Modified Electrodes: Effect of Substituent Position. **Electroanalysis**, v. 20, n. 24, p. 2635–2641, 2008.
- 95 TAU, P., NYOKONG, T. Electrocatalytic oxidation of nitrite by tetra-substituted oxotitanium(IV) phthalocyanines adsorbed or polymerised on glassy carbon electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 611, p. 10–18, 2007.
- 96 HE, Q. *et al.* Direct electrochemistry and electrocatalysis of nitrite based on nano-alumina-modified electrode. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 14, p.1057–1064, 2010.
- 97 NAGARAJA, P. *et al.* A simple and sensitive spectrophotometric method for the determination of trace amounts of nitrite in environmental and biological samples using 4-amino-5-hydroxynaphthalene-2,7-disulphonic acid monosodium salt. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 75, p. 1411–1416, 2010.
- 98 FERREIRA, I. M. P. L. V. O., SILVA, S. Quantification of residual nitrite and nitrate in ham by reverse-phase high performance liquid chromatography/diode array detector. **Talanta**, v. 74, p. 1598–1602, 2008.
- 99 GASSER-RAMIREZ, J. L. *et al.* A simple synthesis of catalytically active, high surface area ceria aerogels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, p. 5509–5514, 2008.
- 100 BURROUGHS, P. *et al.* Satellite Structure in the X-Ray Photoelectron Spectra of some Binary and Mixed Oxides of Lanthanum and Cerium. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, p. 1686-1698, 1976.
- 101 MULLINS, D.R.; OVERBURY, S.H.; HUNTLEY, D.R. Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces. **Surface Science**, v. 409, p. 307–319, 1998.
- 102 XU, Z. *et al.* Composition, structure evolution and cyclic oxidation behavior of  $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$  EB-PVD TBCs. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 491, p. 729–736, 2010.

103 DESHPANDE, S. *et al.* Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide. **Applied Physics Letters**, v. 87, p. 133113-1 – 133113-3, 2005.

104 STOYANOVA E. *et al.* Passivity of OC404 steel modified electrochemically with  $\text{CeO}_2\text{--Ce}_2\text{O}_3$  layers in sulfuric acid media. **Electrochimica Acta**, v. 55, p.1725–1732, 2010.